

平成14年度厚生労働科学研究費補助金

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

総括・分担研究報告書

平成15(2003)年4月

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

分担研究者 鎌田 国広 東京都立衛生研究所

分担研究者 外海 泰秀 国立医薬品食品衛生研究所

分担研究者 高野 忠夫 (財)化学技術戦略推進機構

国際標準化機構（ISO）における玩具の規格基準に関する調査研究

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

分担研究者 高野 忠夫 （財）化学技術戦略推進機構

研究要旨

国際標準化機構（ISO）は1997年、玩具に関するISO規格ISO 8124-3「Safety of toys - Part 3: Migration of certain elements」を規定している。この規格では、6歳児以下の幼児用玩具を対象として、有害性の高いアンチモン（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元素について溶出基準を定め、玩具別の検体の作成法や溶出試験法等を定めている。この溶出試験では0.07 mol/L塩酸により抽出溶液の調製が行われていることから、この抽出溶液の安定性について検討した。その結果、アンチモン、ヒ素、鉛および水銀ではバラツキが認められたが3日以内であれば問題のないことがわかった。また、0.07 mol/L塩酸と4%酢酸（食品衛生法の浸出用液）の溶出による8元素の溶出量の差を見たところ、溶出元素にあってはほとんど差が見られなかったことから、玩具からの重金属の溶出は胃液中のみならず、口腔中에서도起こる可能性のあることがわかった。次いで、市場に流通している玩具（買い上げ品）について、8元素の含有量とその溶出量について調査を行ったところ、玩具塗料（10検体）すべての材質からバリウム（1.9～2,600 mg/kg）とクロム（0.4～38 mg/kg）が、数検体で鉛とカドミウムが認められたが、その溶出量はバリウム1.3～190 mg/kg（4検体）、クロム1 mg/kg、鉛5.2 mg/kgで基準の1/5から1/10以下であった。玩具本体（46検体）では全ての試料からバリウムが検出された（0.3～3,700 mg/kg）が、含有量と溶出量には必ずしも相関がみられなかった。なお、ヒ素、セレンおよび水銀は材質、溶出ともに検出されなかった。バリウムが全ての検体で大量に検出されたことから玩具の着色には酸不溶の硫酸バリウムが着色料のベースとして汎用されていることが推測された。さらに、STマーク取得のための流通品（373検体）の顔料等について、ISO規格に準拠した試験を行った。ISOの8元素の溶出試験の結果、不適になったものは2検体で、木製メリーゴーランドで鉛1,350 mg/kgおよびクロム210 mg/kg、塩化ビニル樹脂製動物ぬいぐるみで鉛130 mg/kgの溶出が認められた。また基準値以下ではあるが、バリウムが木製玩具（3検体）のインクから380、350および195 mg/kgの溶出が認められた。また、アンチモン、ヒ素、カドミウム、水銀およびセレンは全ての検体で溶出が認められなかった。

研究協力者

杉山 喜重 (社) 日本玩具協会
篠原 恒久 (財) 文化用品安全試験所
六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所
川崎 智恵 国立医薬品食品衛生研究所
小瀬 達男 (財) 化学技術戦略推進機構

A. 研究目的

我が国の玩具に関する衛生規制は、食品衛生法に基づく厚生労働省告示第370号「食品、添加物等の規格基準」によって行われ、乳幼児が接触するおもちゃについて規格基準が定められている。しかし、この規格は1972年（昭和47年）に施行以来、2002年に塩化ビニルを主成分とする合成樹脂の改正が行われたのみで今日に至っている。また、規格基準としては、過マンガン酸カリウム消費量、蒸発残留物、重金属、カドミウム、ヒ素等の溶出限度値が定められているのみである。

一方、海外にあっては1997年、国際標準化機構（International Standard Organization, ISO）がISO規格8124-3として、「Safety of toys - Part 3: Migration of certain elements」

（玩具の安全性－第3部 特定元素の溶出）を定めた。この規格では玩具に使用され溶出の可能性のある鉛、カドミウム等8種類の元素について溶出限度値を設定している。

（社）日本玩具協会は業界規格である玩具安全基準書（最終年は2002年、以下ST基準という）を定め、業界としての玩具の安全性確保に努めてきているが、ST基準の第3部化学的特性の中で、上記のISO規格の一部を衛生基準として取り入れている。

前述のように我が国の玩具の規格には重金属、カドミウム、ヒ素が定められているものの30年前の規格であり、見直しの必要がある。またその他の金属については規定されていない。

そこで、本年度はISO規格の内容およびその試験法の検討を行うとともに本法を用いて玩具顔料に関する調査研究を行ったので報告する。

B. 研究方法

1. ISO規格に関する調査

ISOの玩具の規格8124-3の本文を取得し、和訳を行ってその内容を把握すると共に疑問点を抽出した。

2. ISO規格試験の検討および実態調査

(1) 試料

① ISO規格試験法の検討

東京都内の玩具店、スーパーマーケット、デパートおよび百元ショップ等から41種類56品目の玩具を購入し、試料を調製した。内訳は①玩具の塗料部分（10品目）、②人形（8品目）、③動物玩具（8品目）、④ボール（12品目）、⑤空気注入玩具（8品目）、⑥ままごと玩具（3品目）および⑦その他（クレヨン3品目、粘土3品目、ストロー1品目）である。

② 実態調査

試料（373検体）は全て塗装・塗膜のある玩具の塗料部分であり、日本玩具協会のSTマークを取得するためにST基準の適否試験を行ったものである。なお、これらの試料はISO規格の分類では、「8.1 塗料、ニス、ラッカー、印刷インク、ポリマーコーティング剤」等に該当する。

(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。

(3) 標準溶液

アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、セレン：各1000ppm標

準液 和光純薬工業（株）製を 0.07 mol/L 塩酸を用い 0.001 ~ 1 ppm に希釈したもの。

(4) 装置

ICP 発光分光分析装置：セイコーインスツルメンツ（株）製 SPS7800 および島津製作所（株）製 ICPS-7000。

マイクロウェーブ式湿式灰化装置：マイルストーンゼネラル（株）製 ETHOS900。

(5) ICP 測定条件 (SPS7800 の場合)

高周波出力：1.2 kW

キャリアガス：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。

(6) 溶出試験法

①試料の調製

玩具の塗料はカッター、ハサミまたはグラインダー等で出来るだけ細かく削り取ったものを試料とした。また、玩具本体はハサミ等で 2 ~ 3 mm 角に切ったもの、インクは紙に塗布し乾燥後細切したものを試料とした。

②試験溶液の調製

試料約 100 mg を採取し、37 ± 2 °C の温度で、その質量の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸と混合した。光を遮断しながら試料溶液を 37 ± 2 °C で 1 時間連続して振とう後、37 ± 2 °C で 1 時間放置する。静置後、ポアサイズ 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、試験溶液とした。

③定量

測定は ISO 規格に従い、基準値の 1/10 を検出限界値とした。ただし、ヒ素のみは 1/5 を検出限界値とした。また、試験法の検討では、試料量、溶出溶媒量、測定条件等を調整し、検出限界を下げて測定を行った。

(7) 材質試験

検体 0.3 ~ 1.0 g を採取してテフロン容器に入れて硝酸および過酸化水素を加え、マイクロウェーブを用いた湿式灰化法により処理後、0.07 mol/L 塩酸を加えて定容とし、試験溶液とした。

C. 研究結果および考察

1. ISO 規格

本規格の和訳抄録（付属書を含む）を作成し、本報告書の付属文書とした。

(1) ISO 規格の概要

ISO 規格 (ISO 8124 - 3) は「Safety of toys」をタイトルとし、本文 (1 ~ 3 部) と 4 つの付属書 (A、B、C、D) からなり、1997 年 4 月 15 日に公布された。なお、本規格は欧州規格 EN 71-3 に準拠して制定されたものである。本規格の「第 3 部：特定元素の溶出」はアンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀の 8 元素の溶出量を規制するための規格で、適用範囲、最大許容基準、試薬、試験部位の選定、試料の調製法、抽出法、および定量限界が規定されている。以降はこの ISO 規格を規格と称する。

(2) 8 元素の溶出限度値および検出限界

この規格では 8 元素の溶出限度値を決めるにあたって、8 元素の玩具由来の生物学的利用能に基づく 1 日あたりの超えてはならない摂取量のレベルを、EU 指令に基づき下記のように設定している。

| | |
|--------------|-------------|
| Sb : 1.4 μg | As : 0.1 μg |
| Ba : 25.0 μg | Cd : 0.6 μg |
| Cr : 0.3 μg | Pb : 0.7 μg |
| Hg : 0.5 μg | Se : 5.0 μg |

また、玩具材料からの 1 日平均摂取量を 8 mg と仮定している。

8 元素の 1 日平均摂取量と生物学的利用能の限度値から、玩具材料中の元素の限度値 (μg/g

または mg/kg) を求めている (表1)。この数値は、子供に対する玩具による毒性元素の曝露量を最小限に抑え、確実に分析が可能であり、かつ現行の製造条件下で達成可能な限度値を考慮に入れて調整されたとしている (付属書D参照)。

玩具全材料 (成形用粘土およびフィンガーペイントを除く) について限度値を定め、別に成形用粘土・フィンガーペイントの限度値を定めている。

また、試験結果が検体のサンプリングや分析機器の使用方法によって測定結果が大きく異なることを考慮し、得られた結果に分析補正值 (%) を乗じる考え方を導入している。

生物学的利用能に基づく1日摂取量の限度値および分析補正值については、その根拠が十分に示されていない。そこで、今後それらの根拠を明らかにし、限度値および補正值が妥当な数値であるかを検証する必要がある。

(3) 玩具の分類

玩具を下記のように分類し、それぞれの試料の採取法、調製法および抽出法について詳細に記述している。

- ア. 塗料、ニス、ラッカー、印刷インク、ポリマーコーティング剤および類似のコーティング
- イ. ポリマーおよび類似の材料
- ウ. 紙および板紙
- エ. 天然又は合成繊維
- オ. ガラス、セラミック、金属材料
- カ. その他の材料
- キ. 痕跡を残すことを目的とした材料
- ク. グリース、オイル、ワックス又は類似の物質を含むサンプル
- ケ. 成形用粘土も含めた柔軟な成形材料およびゲル

なお、玩具の適用範囲として、付属書 D の中で、玩具が大きければ、又は材料が子供

と接触しにくければ、毒性のある元素を摂取する危険は減少するので、「口に入れるまたは口に近づける可能性のある玩具は全て試験すべきである」としている。また、「6才児以上の子供用玩具については、毒性のある元素の摂取による有意な危険性はない」とし、玩具の対象を6才未満のものとしている。

(4) 検体の採取法

① 試験部位の選定

試験用の試料は、「市販されている、もしくは市販予定の形状の玩具とし、試験部位は、単一玩具の接触可能な部分から採取する」としている。

② 試験部位の作成

試験部位の作成法の1例として、「塗料、ニス、ラッカー、印刷インク、ポリマーコーティング及び類似のコーティング」の調製法を以下に記す。

室温において、掻き取りにより試料からコーティングを採取し、周辺温度を超えない温度で粉砕する。0.5 mm 目の金属製ふるいを通し、なるべく 100 mg 以上の試験部位を得るために十分なコーティングを収集する。粉砕されて均一となったコーティングが 10 ~ 100 mg しか得られない場合、抽出法に従って抽出を行い、該当する元素量を 100 mg の試験部位を使用したと仮定して算出し、試験部位の質量も報告する。また、弾性を有する樹脂塗料のような、性質上粉砕できないコーティングについては、粉砕せずに試料から試験部位を収集する。

(5) 試験法

抽出法の例としてとして、上記 (4) ② と同様に「塗料、ニス、ラッカー、印刷インク、ポリマーコーティング及び類似のコーティング」の試験法を以下に記す。

作成した試験部位を適切な寸法の容器に入れ、試験部位の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸と

混合する。ただし、試験部位の質量が 10 ～ 100 mg の場合、試験部位を 5.0 mL の 37 ± 2 °C の 0.07 mol/L 塩酸と混合する。1 分間振り混ぜ混合液の酸性度を測定する。混合液の pH が 1.5 より高い場合、1.0 ～ 1.5 の間になるまで、約 2.0 mol/L 塩酸を振り混ぜながら滴下する。

混合物は遮光下、37 ± 2 °C において 1 時間振り混ぜた後、37 ± 2 °C で 1 時間放置し、すばやくメンブレンフィルターでろ過する。必要であれば、最高 5000 g で遠心分離する。この作業は放置終了後できるだけ早く完了しなければならない。遠心分離を用いる場合は 10 分以上かけてはならず、そのことを報告する。

得られた溶液を元素分析の前に 1 日以上保存する場合、溶液の塩酸濃度が約 1 mol/L となるように、塩酸を加えて安定化させ、そのことを報告すること。

2. ISO 規格における試験法の検討

(1) 測定機器

ISO 規格では 8 元素の測定機器については特に推奨しないとしているが、EU では誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP) が広範囲に使用されている (付属書 D)。ICP は 8 元素を同時に測定できることから、本規格試験に最も適した測定機器であるといえる。本調査でも ICP を用いて測定した。

(2) 検出限界

本調査における各元素の試料あたりの検出限界は次の通りであった。

| | | | |
|----|-------------|----|--------------|
| Sb | : 5.0 mg/kg | As | : 5.0 mg/kg |
| Ba | : 0.5 mg/kg | Cd | : 1.0 mg/kg |
| Cr | : 1.0 mg/kg | Pb | : 2.5 mg/kg |
| Hg | : 5.0 mg/kg | Se | : 10.0 mg/kg |

ISO 規格では限度値の 1/10 まで定量することを求めているが、ICP を用いて定量する

と、ヒ素をのぞく 7 元素では 1/10 まで定量可能であったが、ヒ素については 1/5 までであった。

(3) ISO 規格試験における試験溶液の安定性

規格ではアンチモン等の 8 元素の試験方法として細かな抽出法を定め、得られた 0.07 mol/L 塩酸の抽出液については速やかに測定することとし、放置する場合は塩酸濃度を 1.0 mol/L とするように規定している。そこで溶液中の 8 元素の安定性を調べた。

8 元素の各 100 ng/mL を含有する 0.07 および 1.0 mol/L 塩酸溶液をプラスチックおよびガラス試験管に入れ、冷蔵庫で保存し、調製後 0、1、3 および 7 日後に測定した。

試験結果を図 1 に示す。カドミウム、クロムおよびバリウムは 0.07 mol/L 塩酸抽出液を 7 日間放置しても安定しており問題はなかった。ヒ素、アンチモン、鉛および水銀ではバラツキを生じたが、これは溶液濃度が定量下限に近いためと考えられた。一方、セレンでは 3 日目までのバラツキのほか、7 日目では低下が見られた。しかし、どの元素も放置後 3 日以内であれば安定しており、塩酸濃度を 1 mol/L に調製する必要はないと考えられた。

また、抽出液をプラスチック試験管およびガラス試験管のいずれで保存しても、あるいは冷蔵または室温のいずれで保存しても有意な差は認められなかった。

(4) 溶出溶媒 (0.07 mol/L 塩酸 及び 4% 酢酸) の比較

ISO 規格の抽出溶媒 0.07 mol/L 塩酸および我が国の食品衛生法の容器包装の重金属類の浸出用液である 4% 酢酸による 8 元素の溶出量の差を調べた。

試験は、4 種類の玩具試料に上記の 2 種類の溶出溶媒を用いて 37 ± 2 °C で 1 時間振と

う後、その温度で1時間放置して溶出量を測定した(表2)。

塗料(2種類)およびボール(2種類)の0.07 mol/L 塩酸および4%酢酸の溶出液において、鉛、カドミウム、クロムおよびバリウムの4元素の溶出量はほぼ同じであったり、大きな差は見られなかった。

0.07 mol/L 塩酸は胃液の擬似溶媒であり、4%酢酸は食酢等の酸性食品の擬似溶媒である。従って、玩具からの金属の溶出は胃液中のみならず口腔中에서도酸性食品の摂取後等にも起こることが考えられる。そのため、玩具からの8元素の摂取を胃からの溶出のみと考慮して仮定した摂取量8 mgには疑義が生じることになる。

(5) 玩具中の8元素の含有量とその溶出

玩具塗料および本体について、8元素の材質中の含有量を調べた。また含有量の高いものについては0.07 mol/L 塩酸による溶出量を求めた(表3および4)。

その結果、玩具塗料(10検体)ではバリウムとクロムが全検体から検出された。その含有量はバリウムが1.9 ~ 2,600 mg/kg、クロムが0.4 ~ 38 mg/kgであった。次いで鉛が4検体から3.2 ~ 220 mg/kg、カドミウムが3検体から1.0 ~ 1.9 mg/kg検出された。一方、ヒ素、アンチモン、セレンおよび水銀は全く検出されなかった。

溶出試験を行ったもののうち、溶出が認められたのは、バリウムが4検体(1.3 ~ 190 mg/kg)、クロムが1検体(1 mg/kg)、鉛が1検体(5.2 mg/kg)であった。

なお、バリウムは白色顔料の硫酸バリウム、クロムはクロム酸塩(赤色顔料)や重クロム酸塩、カドミウムは硫化カドミウム(赤色顔料)等、鉛とクロムが検出されたものはクロム酸鉛(黄色顔料)として使用されたものと考えられる。

玩具(46検体)では、玩具塗料同様全ての検体からバリウムが検出され(0.3 ~ 3,700 mg/kg)、その検出量は10 mg/kg以下:24検体、10 ~ 100 mg/kg:4検体、100 mg/kg以上:18検体であった。また含有量が多いほど溶出量も多い傾向が見られたが、含有量が多いからといって必ずしも溶出するとは限らなかった(11/46検体、0.3 ~ 19 mg/kg)。

クロムは材質中0.1 ~ 280 mg/kg(25/46検体)検出されたが、溶出は認められなかった。その他、鉛:材質中200 ~ 1300mg/kg(5/46検体)、溶出3.9 mg/kg(1/5検体);カドミウム:材質中0.19 ~ 26 mg/kg(4/46検体)、溶出3.9 mg/kg(1/4検体);アンチモン:材質中5.3 mg/kg(1/46検体)、溶出なしであった。

玩具ではほとんど全ての試料で、白色顔料である硫酸バリウムを含有していたが、硫酸バリウムは粒子が非常に細かく軟らかいことから、色の乗りを良くする目的で、顔料としての目的以外に塗料のベース(基材)として他の顔料と混練されて使用されたものと推測される。この硫酸バリウムは試料の灰化後白色残渣物となるが、元来酸に不溶性の化合物であり、ICPでは測定ができない。検出されたバリウムは硫酸バリウム中に不純物として存在する酸可溶のバリウム塩(塩化バリウム等)が溶出してきたものと考えられる。従って、検出されたバリウムはすべて溶解性のバリウム塩に由来するものに限られており、難溶性バリウム塩を含む全バリウム塩を測定することはできない。白色沈殿物の量から推測すると数万から数十万 mg/kg すなわち、試料あたり数%から数十%のバリウム塩の存在が考えられる。

なお、鉛等の塩類は硫酸バリウムと共存する場合、硫酸バリウムに吸着され回収率が極めて悪くなることが知られている。このため、

今回得られた材質中の鉛等の含有量の値は実際にはもっと高いものと推測される。

このように、硫酸バリウムを多量に含有する試料では、これら 8 元素の含有量を正確に測定することは困難であり、材質含有量で規格を作ることは不可能である。また、含有量と溶出量が必ずしも関連しないことから、溶出量で規制することは妥当であると考えられる。

3. 玩具塗料の実態調査

(1) 玩具の種類と材質

本調査で用いた試料は全て塗膜または塗装のある玩具 (373 検体) で、この塗料の部分について試験を行った。なお、我が国では、玩具の塗料としての法規格は塩化ビニル樹脂塗料の規格があるのみであるが、日本玩具協会の自主規格では ISO に準じた塗料の規格を定めている。

今回、試料の塗料部分の材質についての確認は行っていないが、素地が塩化ビニル樹脂の場合、一般に塩化ビニル樹脂塗料が使用される。しかし、その他の材質については明らかでない。

これらの玩具を食品衛生法施行規則第 25 条に従って分類したものを表 5 に示す。このうち施行規則の分類に該当するものは 241 検体 (64.6%) である。なお、玩具の本体の素地は、プラスチックが 342/373 検体 (91.7%) で大部分を占め、布、木、熱可塑性エラストマー (スチレン系)、インク、綿、ゴムが各数%であった。プラスチックではポリ塩化ビニル (国内規格有り) が 51.2%、ABS 樹脂およびポリスチレンが 39.7% で、国内規格のあるポリエチレン製のものはわずか 0.8% と少なかった。

(2) ISO 規格による 8 元素の溶出試験

玩具塗料 373 検体の ISO 規格に基づく試験結果のうち、基準値の 1/10 以上検出され

たものを表 6 に示す。ISO 規格に不適合のものはわずか 2 検体で、1 つは木製メリーゴーランドでオレンジ、緑、紺および黄色の彩色 (インク) が施され、鉛 : 1,350 ppm、クロム : 210 ppm が検出された。もう 1 つは塩化ビニル樹脂製動物ぬいぐるみで薄いピンク色の彩色が施され、鉛 : 130 ppm が検出された。前者の場合、鉛とクロムが検出されたことから彩色顔料としてクロム酸鉛 $PbCrO_4$ (黄色) が、後者では彩色の顔料または塩化ビニル樹脂の安定剤として鉛が使用されたことによると考えられる。その他、基準値の 1/10 を超えたものが 3 点あった。いずれも木製玩具のインクからバリウムが人形 (多色) : 380 ppm、動物玩具 (多色) : 350 および 195 ppm が検出された。なお、アンチモン、ヒ素、カドミウム、水銀およびセレンは基準値の 1/10 または 1/20 の検出限界でいずれも検出されなかった。

流通品 (373 検体) ではわずか 3 検体でバリウムの溶出が認められたにすぎなかったが、買い上げ品と同じく他の玩具でもバリウムが汎用されているものと推測される。

なお、本調査では試料が主として玩具塗料に限定されていたため、次年度は対象品目をさらに広く収集して試験を行う必要がある。

D. 結論

国際標準化機構 (ISO) は 1997 年、玩具に関する ISO 規格 8124-3 「Safety of toys」 (玩具の安全性) を定めた。

この規格は本文 (1 ~ 3 部) と 4 つの付属書 (A ~ D) からなっており、Part 3: Migration of certain elements」 (第 3 部 特定元素の溶出) で、健康に影響を与える恐れのあるアンチモン、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 つの重金属元素について溶出限度値を定めている。この限

度値は各金属の玩具由来の生物学的利用能に基づく1日摂取量、および玩具材料の1日摂取量を8 mgと仮定して求められている。また、対象玩具を6才未満の子供用玩具に限定して9種類に分類し、試薬、試験部位の選定、試験部位の作成および抽出法が規定されているが、測定法は規定していない。

試験は原則として試料100 mgを採取し、50倍量の37 ± 2 °Cの0.07 mol/L塩酸を用いて1時間振とう後1時間放置して得られた抽出液について8元素を測定する。

そこで、ISOの試験法について検討したところ、検出限界はICPによる場合、ヒ素を除く7元素は基準値の1/10以下で、ヒ素は基準値の1/5であった。

抽出液は調製後3日以内であれば0.07 mol/L塩酸溶液でも安定しており、1 mol/L塩酸濃度にしなくてもよいことがわかった。また、0.07 mol/L塩酸と4%酢酸（食品衛生法における重金属の溶出溶媒）ではその溶出力はほぼ同程度であり、口中が酸性であれば溶出が起ることが示唆された。

市販の玩具56検体について、塗料部分および本体の8元素の含有量を調査した。その結果、顔料だけでなく着色された本体部分からもすべての試料でバリウムの含有が認められた。含有量が多いほど溶出量も多い傾向が認められたが必ずしも一致しなかった。その他、クロム、鉛、カドミウムが認められたが、ヒ素、セレン、水銀は全く検出されなかった。

流通品（STマーク取得品）373検体の塗

料部分について、ISO規格に準じた試験を行ったところ、不適品が2検体（木製玩具：鉛1,350 mg/kg、クロム210 mg/kg；塩化ビニル樹脂製動物ぬいぐるみ：鉛130 mg/kg）あった。また、3検体の木製玩具でバリウムの溶出が基準以下ではあるが検出限界以上認められた。

ISO規格では、玩具材料中の金属の定量が汎用される硫酸バリウムの妨害により極めて困難であるため、実際の含有量よりも遙かに低い量しか溶出されない抽出試験による規制られたものと推測された。しかし、この規制のやり方は実際的で妥当であることから、許容できるものと考えるが、基準値や補正值については疑問点があることから、さらに調査が必要である。また、実態調査についても今回実施したST認定用の玩具の塗料については基準を超えるものが2検体あり、試験自体には特に問題がないと思われる。玩具塗料以外の玩具本体やST認定を受けていない玩具塗料等については来年度さらに調査を行う予定である。

D. 健康危険情報

なし

E. 研究発表

なし

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1. ISO規格(ST規格)および検出限界

| | 基準値(mg/kg) | | | | | | | |
|---------------|------------|-----|------|-----|-----|----|-----|-----|
| | Sb | AS | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se |
| 全材料(下記を除く) | 60 | 25 | 1000 | 75 | 60 | 90 | 60 | 500 |
| 検出限界 | 6 | 2.5 | 100 | 7.5 | 6 | 9 | 6 | 50 |
| 成形粘土フィンガーペイント | 60 | 25 | 250 | 50 | 25 | 90 | 25 | 500 |
| 検出限界 | 6 | 2.5 | 25 | 5 | 2.5 | 9 | 2.5 | 50 |
| 分析補正值(%) | 60 | 60 | 30 | 30 | 30 | 30 | 50 | 60 |

表 2. 溶出溶媒(0.07mol/L塩酸と4%酢酸)による溶出量の比較

| 試料(色) | 0.07 mol/L塩酸(mg/kg) | | | | 4% 酢酸(mg/kg) | | | |
|------------|---------------------|-----|-----|-----|--------------|-----|-----|-----|
| | Pb | Cd | Cr | Ba | Pb | Cd | Cr | Ba |
| 塗料 1(淡い緑) | ND | 0.6 | ND | 2 | ND | 0.5 | ND | 2.2 |
| ” 2(黄・緑) | 5.2 | ND | 0.9 | 1.3 | 5.5 | ND | 0.9 | 1.1 |
| ボール 1(茶) | 3.9 | ND | ND | 0.8 | ND | ND | ND | 0.3 |
| ” 2(ピンク・黄) | ND | 1.6 | ND | 5.8 | ND | 1.7 | ND | 5.8 |

表 3. 玩具塗料における8元素の含有量とその溶出

| 試料No.(色) | 含有量(mg/kg) | | | | | | | |
|-----------|------------|----|-----------|-----|---------|---------|----|----|
| | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se |
| No.1(淡い緑) | ND | ND | 1.9(2.0) | 1.9 | 0.7 | 4.1 | ND | ND |
| No.2(ピンク) | ND | ND | 2.6 | 1.0 | 1.3 | 3.2 | ND | ND |
| No.3(緑) | ND | ND | 3.5(2.3) | ND | 1.7 | 6.2 | ND | ND |
| No.4(赤) | ND | ND | 12 | ND | 0.5 | ND | ND | ND |
| No.5(緑～黄) | ND | ND | 14(1.3) | ND | 38(1.0) | 22(5.2) | ND | ND |
| No.6(黒) | ND | ND | 15 | 1.5 | 0.8 | ND | ND | ND |
| No.7(黄) | ND | ND | 51 | ND | 0.4 | ND | ND | ND |
| No.8(赤) | ND | ND | 270 | ND | 0.7 | ND | ND | ND |
| No.9(赤紫) | ND | ND | 440 | ND | 0.8 | ND | ND | ND |
| No.10(青) | ND | ND | 2600(190) | ND | 1.4 | ND | ND | ND |

* 括弧内:溶出量

表 4. 玩具における 8 元素の含有量とその溶出

| 試料No. (色) | | 含有量 (mg/kg) | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------------|-----|-----|------------|---------|-------|-----------|----|----|
| | | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se | |
| 人形 | 1 | 透明 | ND | ND | 0.3 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | 赤 | ND | ND | 1.0 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 | 薄茶 | ND | ND | 1.2 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 4 | 黄土 | ND | ND | 2.6 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 5 | 黄 | ND | ND | 3.0(0.5) | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 6 | 肌色 | ND | ND | 3.3 | ND | 6.6 | ND | ND | ND |
| | 7 | 茶 | ND | ND | 16 | ND | 1.2 | ND | ND | ND |
| | 8 | 赤 | ND | ND | 160(0.5) | ND | 1.0 | ND | ND | ND |
| 動物玩具 | 1 | 赤 | ND | ND | 0.4 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | 肌色 | ND | ND | 0.6 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 | 黄 | ND | ND | 0.9 | ND | 0.6 | ND | ND | ND |
| | 4 | オレンジ | 5.3 | ND | 11.0 | ND | 38.0 | 200 | ND | ND |
| | 5 | 黄 | ND | ND | 180 | ND | 0.3 | ND | ND | ND |
| | 6 | 白 | ND | ND | 210 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 7 | 緑 | ND | ND | 240 | ND | 0.2 | ND | ND | ND |
| | 8 | 黄 | ND | ND | 1200(19.0) | ND | 0.4 | ND | ND | ND |
| 空気注入玩具 | 1 | 赤 | ND | ND | 510 | ND | 0.4 | ND | ND | ND |
| | 2 | 青 | ND | ND | 580 | ND | 0.4 | 1.4 | ND | ND |
| | 3 | 緑 | ND | ND | 600(16.0) | 1.7 | ND | ND | ND | ND |
| | 4 | 黄 | ND | ND | 620 | ND | 0.2 | ND | ND | ND |
| | 5 | 黄 | ND | ND | 830 | 0.2 | 0.7 | ND | ND | ND |
| | 6 | 緑 | ND | ND | 1000(13.0) | ND | 0.7 | 3.5 | ND | ND |
| | 7 | 黄 | ND | ND | 1080 | ND | 0.7 | ND | ND | ND |
| | 8 | 赤 | ND | ND | 1500(1.4) | ND | 0.3 | ND | ND | ND |
| ボール | 1 | オレンジ | ND | ND | 0.4 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | 黄蛍光 | ND | ND | 0.8 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 | 緑 | ND | ND | 0.9 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 4 | 緑 | ND | ND | 1.1 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 5 | ピンク | ND | ND | 1.1 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 6 | オレンジ | ND | ND | 1.7 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 7 | 青 | ND | ND | 5.9 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 8 | 灰 | ND | ND | 18 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 9 | 黄 | ND | ND | 54(0.6) | ND | 76.0 | 350 | ND | ND |
| | 10 | 茶 | ND | ND | 140(0.8) | 0.4 | 280.0 | 1300(3.9) | ND | ND |
| | 11 | 透明青 | ND | ND | 520 | ND | 0.2 | ND | ND | ND |
| | 12 | ピンクと黄 | ND | ND | 750(5.8) | 26(1.6) | ND | ND | ND | ND |
| ままごと | 1 | オレンジ | ND | ND | 0.3 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | 赤 | ND | ND | 0.5 | ND | 0.5 | ND | ND | ND |
| | 3 | 赤 | ND | ND | 1200 | ND | ND | ND | ND | ND |
| その他 | クレヨン1 | 青 | ND | ND | 0.3 | ND | 0.7 | ND | ND | ND |
| | " 2 | 黄 | ND | ND | 0.3 | ND | 0.6 | ND | ND | ND |
| | " 3 | 赤 | ND | ND | 3700 | ND | 5.0 | ND | ND | ND |
| | 粘土 1 | 赤 | ND | ND | 0.5 | ND | 0.2 | ND | ND | ND |
| | " 2 | 青 | ND | ND | 0.5 | ND | 0.1 | ND | ND | ND |
| | " 3 | 黄 | ND | ND | 0.7 | ND | 0.1 | ND | ND | ND |
| ストロー | 黄 | ND | ND | 0.3 | ND | ND | ND | ND | ND | |

* 括弧内: 溶出量

表 5. 塗料玩具(流通品)の内訳

| 対象となるがん具 | 種 類 | 素地の材質 | 検体数 | |
|--------------------------------------|------------------|---------|-----|-----|
| | つみき | 木 | 3 | |
| | 電話がん具 | ABS・PS | 2 | |
| | 動物がん具 | PVC | 47 | |
| | | ABS・PS | 15 | |
| 食品衛生法の対象玩具 (施行規則第25条 による分類) | 人 形 | PVC | 115 | |
| | | ABS・PS | 14 | |
| | | エラストマー | 4 | |
| | 乗り物がん具 | PVC | 11 | |
| | | ABS・PS | 7 | |
| | ボ ー ル | PVC | 3 | |
| | | ABS・PS | 1 | |
| | ままごと用具 | PVC | 4 | |
| | | ABS・PS | 11 | |
| | | 木 | 2 | |
| | 小計 | | 241 | |
| 食品衛生法の対象と ならない玩具 (日本玩具協会・ST規格) | ぬいぐるみ | | 1 | |
| | ラケット、人形小 物ケース | PVC | 8 | |
| | ゼンマイ式玩具 | ABS・PS | 96 | |
| | マット、服、シート | 布 | 9 | |
| | 装飾品、人形 | 木 | 6 | |
| | インク | インク | 3 | |
| | シート | PE | 3 | |
| | 指人形等 | 綿 | 2 | |
| | 玩具部品 | 発泡スチロール | 2 | |
| | マット | ウレタン | 1 | |
| | クレヨン | ゴム | 1 | |
| | | 小計 | | 132 |

PS:ポリスチレン、ABS:アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体

AS:アクリロニトリル・スチレン共重合体、PVC:ポリ塩化ビニル、PE:ポリエチレン

表 6. 塗料から基準値の1/10以上の溶出が見られた玩具

| 試料 | 材質 (素地) | 色 | 溶出量 (mg/kg) | | | 規格の適否 |
|----------|------------|--------------|-------------|-----|-----|-------|
| | | | Pb | Cr | Ba | |
| メリーゴーランド | 木 | オレンジ・緑・紺・黄 | 1,350 | 210 | | × |
| ぬいぐるみ | PVC | 薄いピンク | 130 | | | × |
| 動物がん具 1 | 木 | 黒・紫・赤・黄・茶等 | | | 380 | ○ |
| 動物がん具 2 | 木 | 青・赤・茶・黄・黒・緑等 | | | 350 | ○ |
| 動物がん具 3 | 木 | 青・赤・紫・黒・水色等 | | | 195 | ○ |

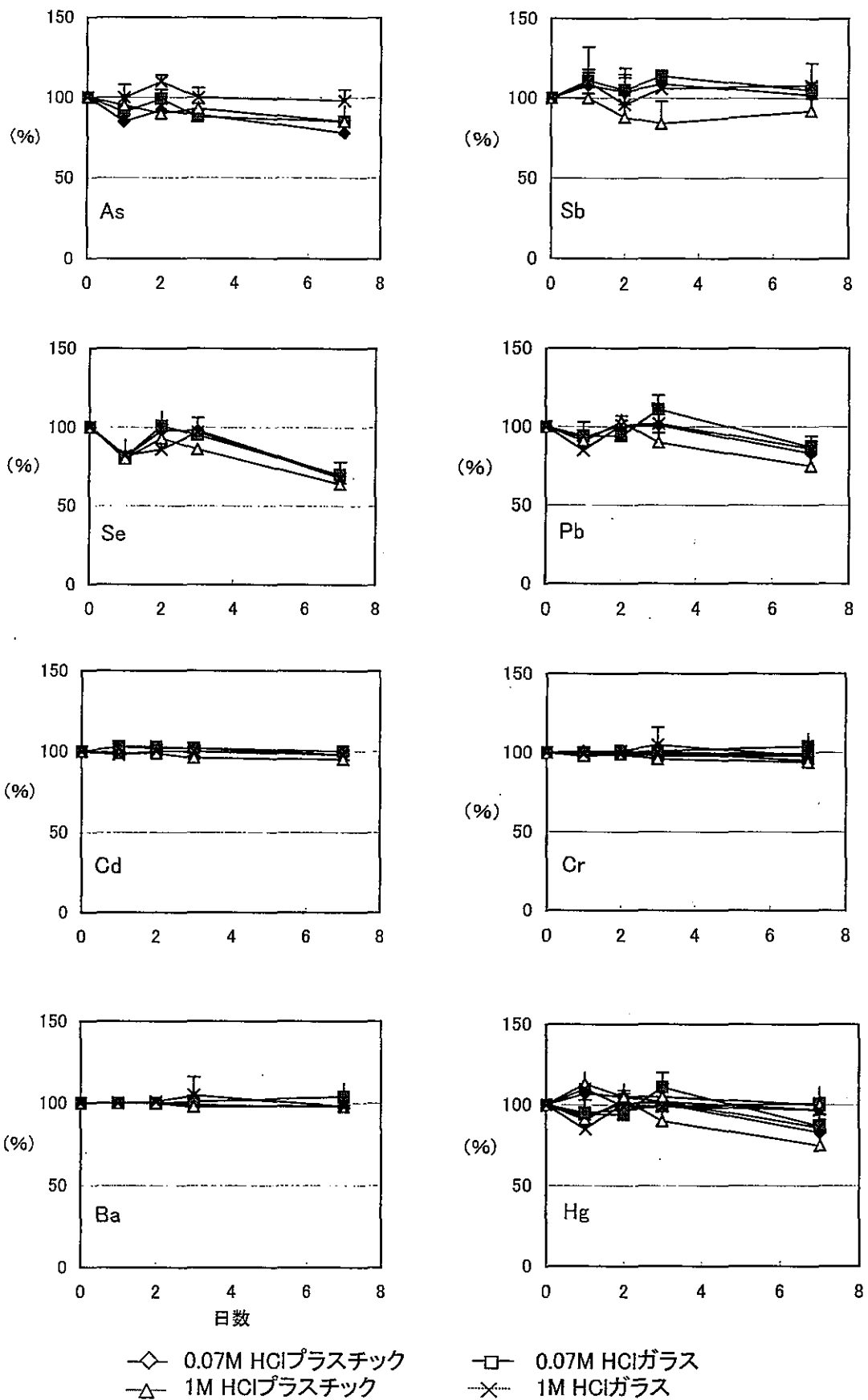


図1 試験溶液の安定性

