

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

<付属文書>

ISO 8124-3 (初版 1997-04-15) Safety of toys (玩具の安全性)

第3部 特定元素の溶出 (抄訳)

研究協力者 川崎 智恵、六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

前書き

ISO (国際標準化機構) は各国の規格団体 (ISO 会員団体) の世界規模の連合体である。国際標準を作成する仕事は、一般的に ISO の技術委員会が行う。設立された技術委員会のテーマに関心のある各会員団体は、その委員会に代表を出す権利がある。ISO と連携している国際組織、政府、非政府組織もまたその仕事に参加する。ISO は電気標準の全ての問題において IEC (国際電気標準会議) と密接に協同する。

技術委員会によって受け入れられた国際標準の草案は、採択するため委員団体に配布される。国際標準として発行するには、投票する委員団体の少なくとも 75% の同意が必要である。

国際標準 ISO 8124-3 は技術委員会 ISO/TC181, Safety of toys によって作成された。

ISO 8124 は「Safety of toys (玩具の安全性)」をタイトルとし、次の部から成り立つ。

- 1部: 機械的物理的特性
- 2部: 可燃性
- 3部: 特定元素の溶出

付属書 A、B は ISO 8124 の不可欠な部分であり、付属書 C、D は情報のみである。

緒言

ISO 8124 第3部における要件は、玩具の使用に由来する特定元素の生物学的利用能に基づくものであり、目標値として1日当たり以下のレベルを超えてはならない。

—アンチモン	1.4 μg ¹⁾
—ヒ素	0.1 μg
—バリウム	25.0 μg
—カドミウム	0.6 μg
—クロム	0.3 μg
—鉛	0.7 μg
—水銀	0.5 μg
—セレン	5.0 μg

¹⁾ EN71-3:1994 の 0.2 μg から変更された。

上記の数値を解釈するため、玩具材料の摂取量の上限を明らかにする必要があり、非常に限られたデータからこの上限値を設定した。個別の条件ではこれらの値を超える可能性があるものの、作業上の仮説として、様々な玩具材料の合計の1日平均摂取量を暫定的に受け入れられている 8mg/日とした。

この1日平均摂取量と上記の生物学的利用能の数値から、玩具材料中の元素 (毒性のある元素) の限度値 ($\mu\text{g}/\text{g}$ 又は mg/kg) を求めることができる (表1参照)。得られた数値は、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。(付属書D参照)。

玩具の安全性—

第3部：特定元素の溶出

1 適用範囲

1.1 ISO 8124 第3部では、接触不可能な材料を除く玩具材料及び玩具部品由来のアンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、セレンの溶出について、最大許容レベル及び分析のためのサンプリング、溶出方法について規定している。(ISO 8124-1 参照)

1.2 最大許容レベルは次の玩具材料からの1.1で挙げた元素の溶出に関するものである：

- 塗料、ニス、ラッカー、印刷インク、ポリマー等のコーティング剤 (8.1 参照)；
- ポリマー及び類似の材料、この中には強化繊維か否かにかかわらずラミネートが含まれるが、その他の布は含まれない (8.2 参照)；
- 紙及び板紙、最大質量 400g/m²以下 (8.3 参照)；
- 天然又は合成繊維 (8.4 参照)；
- ガラス、セラミック、金属材料、但し電気の接続に使用される鉛のはんだを除く (8.5 参照)；
- その他の材料、着色の有無に関わらない (例、木材、繊維板、硬質繊維板、骨、皮革) (8.6 参照)；
- 痕跡を残すことを目的とした材料 (例、鉛筆の黒鉛、ペンのインク液) (8.7 参照)；
- 成形用粘土も含めた柔軟な成形材料及びゲル (8.8 参照)；
- 固体又は液状のフィンガーペイント、ニス、ラッカー、磨き粉及び類似の材料等を含む玩具として使用される塗料 (8.9 参照)；

1.3 しゃぶる、なめる及び飲み込む可能性のある玩具の分類として次の判断基準が適切と考えられる：

- 食品や口の接触を意図したすべての玩具、化粧玩具及び玩具として分類される筆記具
- 6歳児以下の幼児用玩具、すなわち口と接触するおそれのある全ての部品及び構成部分 (付属書D 参照)

玩具の接触可能性、機能、質量、サイズ又はその他の特性を考慮し、幼児の通常及び予測できる挙動に留意の上、しゃぶる、なめる及び飲み込むといった危険性が明らかに除外される玩具及び玩具部品は、ISO 8124 第3部の適用から除外される。

1.4 包装材料については、それが玩具の一部ではなく、また意図された遊戯価値がない場合、適用範囲外とする。(付属書D 参照)

2 規範的参考文献

下記の規格はこの本文中で引用され、ISO 8124 第3部に組み込まれている。発行時において、表示された版は正しいものであった。しかし、全ての規格は見直しの対象であり、ISO 8124 第3部に同意した団体は下記の規定の最新版の適用が可能かどうか検討していただきたい。IEC と ISO のメンバーは現在有効な国際規格として登録されたものを支持している。

ISO 8124-1: —¹⁾ 玩具の安全性—Part1:機械的・物理的特性

¹⁾ 発行予定

ISO 3696:1987, 分析試験室用の水—規格と試験法

3 用語の定義

ISO 8124 第3部のために、次の定義を適用する。

3.1 基礎材料：その表面上にコーティングの形成または蒸着を行う材料。

3.2 コーティング：玩具の基礎材料の表面上に形成又は蒸着される材料の全ての層で、塗料、ニス、

ラッカー、インク、ポリマー又は類似の性質を持つその他の物質で、金属粒子の含有の有無、玩具への塗布方法は問わず、鋭利な刃物で削ることにより、取り除くことができるもの。

- 3.3 試験法の検出限界：本法を用いたブランク試験により得られた標準偏差の3倍。
- 3.4 全体が着色された材料：木材、皮革、その他の多孔物質等、被膜を形成することなく着色剤を吸収する材料。
- 3.5 削り取り：コーティングを基礎材料のところまで機械的に除去する過程。
- 3.6 玩具材料：玩具中に存在するあらゆる接触可能な材料。

4 最大許容基準

4.1 特定要件

第1項に記載された玩具及び玩具部品は、第7～9項に記載される試験により得られた元素の溶出量が表1に示す溶出限度値に適合するならば、ISO 8124 第3部の要件を満たしているものと判断される。(付属書D参照)。

4.2 結果の解釈

ISO 8124 第3部において記載される試験法の正確化のため、実験室間の試行の結果を考慮して、試験結果を補正することが必要である。第7～9項に従って得られた分析結果は、表2の分析補正值によって補正しなければならない。

溶出元素の補正分析結果が表1の溶出限度値を下回るか、それと等しい場合、材料はISO 8124 第3部の要件に適合しているものとみなされる。

表1 玩具材料元素の溶出限度値

玩具材料	(mg/kg玩具材料)							
	元素							
	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
第1項に記載の全材料、成形用粘土及びフィンガーペイントを除く	60	25	1000	75	60	90	60	500
成形用粘土及びフィンガーペイント	60	25	250	50	25	90	25	500

表2 分析補正值

元素	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
分析補正值 (%)	60	60	30	30	30	30	50	60

例：鉛の分析結果が120 mg/kgであった場合、表2より30%の分析補正值が用いられ、その結果
 分析補正結果=120-120×30/100=120-36=84 mg/kg
 これは規格の要件に適合しているものと見なされる (表1より鉛の溶出限度値：90 mg/kg)

5 原則

材料を呑み込んだ後、胃酸と接触した状態を一定時間維持する場合を模擬した条件下で、可溶性元素は玩具材料から抽出される。可溶性元素の濃度は、明記された検出限界をもつ分析方法(明記されていない)により定量的に測定される。

6 試薬及び装置

注—第9項に記載した検出限界を満たす元素の分析を実施するのに必要な試薬、試料及び装置について推奨はない。

6.1 試薬

分析には分析グレードを認証済みの試薬のみを用いること（付属書D参照）。

6.1.1 塩酸溶液, $(0.07 \pm 0.005) \text{ mol/l}$

6.1.2 塩酸溶液, $(0.14 \pm 0.010) \text{ mol/l}$

6.1.3 塩酸溶液, 約 1 mol/l

6.1.4 塩酸溶液, 約 2 mol/l

6.1.5 塩酸溶液, 約 6 mol/l

6.1.6 1,1,1-トリクロロエタン, 付属書Aに従って試験をした時、塩酸含量 10 mg/kg 以下のもの、もしくはその他の適当な溶媒（付属書D参照）。

6.1.7 水, ISO 3696 に従い、少なくとも等級3以上の純度のもの。

6.2 装置

通常の実験室の装置及び、以下のもの

6.2.1 目の呼び寸法が 0.5 mm であり、許容誤差が表B.1に適合する、平織で目の細かい金網のステンレス、スチール製のふるい。

6.2.2 pH測定は、 $\pm 0.2 \text{ pH}$ 単位の精度をもつもので、相互汚染を防げるもの（付属書D参照）。

6.2.3 メンブレンフィルターは孔径が $0.45 \mu\text{m}$ であるもの。

6.2.4 遠心分離装置は $(5000 \pm 500) g^1)$ で遠心分離できるもの（付属書D参照）。 ¹⁾ $g=9.80665 \text{ m/s}^2$

6.2.5 混合物の振とうは $(37 \pm 2) ^\circ\text{C}$ で行えるもの。

6.2.6 容器類は塩酸抽出液の $1.6 \sim 5.0$ 倍の総容量をもつもの。

7 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する。試験部位は、単一玩具の接触可能な部分（ISO 8124-1 参照）から採取する。必要であれば接触性を考慮する前に、ISO 8124-1 に従って適切な試験を行うべきである。玩具中の同一素材は組み合わせて単一の試験部位として扱ってもよいが、追加の玩具試料は使用してはならない。試験部位は、物理的な分離のみの場合（例：水玉模様、模様入り布等）や質量が限られていて、別々の試料を作成することが不可能な場合に限り、2つ以上の材料又は色彩から構成されてよいものとする（付属書D参照）。

注—この要件は上記で特定した適切な材料やその上に塗装された下地の代わりに供給された異なる

る形状の玩具材料から参照試料をとることは妨げない。(付属書D参照)。

10mg未満の試験部位は試験をするべきではない。

8 試験部位の作成と抽出

8.1 塗料、ニス、ラッカー、印刷インク、ポリマーのコーティング及び類似のコーティング

8.1.1 試験部位の作成

室温において、掻き取り (3.5) により試料からコーティングを取り出し、周辺温度を超えない温度で粉碎する。0.5mm 目の金属製ふるい (6.2.1) を通し、なるべく 100mg 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。

粉碎されて均一となったコーティングが 10~100mg しか得られない場合、8.1.2 に従って抽出を行い、該当する元素量を 100mg の試験部位を使用したと仮定して算出し、試験部位の質量を 10 e) に従って報告する。

性質上弾性を有する樹脂塗料のような粉碎できないコーティングについては、粉碎せずに試料から試験部位を収集する。

8.1.2 抽出法

8.1.1 で作成した試験部位を適切な寸法の容器 (6.2.6) に入れ、試験部位の 50 倍量の $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ の 0.07mol/l 塩酸水溶液 (6.1.1) と混合する。試験部位の質量が 10~100mg の場合、試験部位を 5.0ml の $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ の 0.07mol/l 塩酸水溶液 (6.1.1) 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 2.0mol/l 塩酸水溶液 (6.1.4) を振り混ぜながら滴下する。

混合物は遮光下、 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ において (6.2.5) 1 時間振り混ぜた後、 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ で 1 時間放置する。

すばやくメンブレンフィルター (6.2.3) でろ過する。必要であれば最高 5000g (6.2.4) 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、10 e) に従って報告する。

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 1mol/l となるように、塩酸を加えて安定化させること。そのことを 10 e) に従って報告すること。

8.2 ポリマー及び類似の材料 (強化繊維か否かにかかわらずラミネートは含むが、その他の布は含まない)

8.2.1 試験部位の作成

次の手順に従い、材料を熱することなく、ポリマー又は類似の材料の試験部位をなるべく 100mg 以上採取する。

試験片の表面積がその質量に対して最大となるように、材料の断面積が最も薄い部分から試験部位を切り取る。各試験片の寸法は、圧縮しない状態において 6mm 以内とする。

試料の材質が均質でない場合、試験部位は 10mg を超える各異なる材質から採取する。均質な材料が 10~100mg の場合は、試験部位の質量を 10 e) に従って報告し、該当する元素量を 100mg の試験部位を使用したと仮定して算出する。

8.2.2 抽出法

8.2.1 に従って作成した試験部位を用い、8.1.2 の抽出法に従う。

8.3 紙及び板紙

8.3.1 試験部位の作成 (付属書D参照)

なるべく100mg以上の試験部位を得る。

試料の材質が均質でない場合、試験部位は100mg以上の各異なる材質から採取する。均質な材料が10~100mgの場合は、試験部位の質量を10 e)に従って報告し、該当する元素量を100mgの試験部位を使用したと仮定して算出する。

紙及び板紙が塗料、ニス、ラッカー、印刷インク、接着剤又は類似のコーティングで覆われている場合、そのコーティングの試験部位は個別に採取してはならない。そのような場合、コーティングされた領域を代表する部分も含めるように試験部位を採取し、10 e)に従って報告しなくてはならない。8.3.2に従い、得られた試験部位を抽出試験する。(付属書D参照)

8.3.2 抽出法

8.3.1で作成した試験部位を25倍量の(37±2)℃の水(6.1.7)によってやわらかくし、混合物を均質にする。この混合物を適切な寸法の容器(6.2.6)に定量的に移し替える。この混合物に質量の25倍量の(37±2)℃の0.14mol/l塩酸水溶液(6.1.2)を加える。

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2.0mol/l塩酸水溶液(6.1.4)を振り混ぜながら滴下する。

混合物は遮光下、(37±2)℃において(6.2.5参照)、1時間振り混ぜた後、(37±2)℃で1時間放置する。

すばやくメンブレンフィルター(6.2.3)でろ過する。必要であれば最高5000g(6.2.4)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、10分以上かけてはならず、10 e)に従って報告すること。

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1mol/lとなるように、塩酸を加えて安定化させること。そのことを10 e)に従って報告すること。

8.4 天然又は合成繊維

8.4.1 試験部位の作成

圧縮しない状態において6mm以内の試験片に裁断し、なるべく100mg以上の試験部位を得る。(付属書D参照)

試料の材質又は色が均質でない場合、試験部位は100mg以上の各異なる材質から採取する。採取量が10~100mgの場合は、主材料から採取した試験部位に含まれるものとする。

模様のある繊維から得る材料は、材料全体を代表するものでなければならない。(付属書D参照)

8.4.2 抽出法

8.4.1に従った試験部位を用い、8.1.2の抽出手順に従う。

8.5 ガラス、セラミック、金属材料

8.5.1 試験部位作成

玩具及び玩具部品はまずISO 8124-1に従い、スモールパーツ試験を行わなければならない。玩具又は玩具部品がスモールパーツシリンダーの中に完全に納まり、その中に接触可能なガラス、セラミック又は金属材料が含まれている場合、8.1.1に従ってコーティングを削り取り、8.5.2に従って玩具又は玩具部品からの抽出を行う。(付属書D参照)

注一玩具及び玩具部品が接触可能なガラス、セラミック及び金属材料でない場合、8.5.2による抽

出試験を行う必要はない。(付属書D参照)

8.5.2 抽出法

玩具又は玩具部品を高さ60mm、直径40mmの50mlのガラスシリンダーに入れる。

注—ISO 8124-1で定義されているスモールパーツシリンダーに入る玩具及び玩具部品は、この型の容器に全て入る。

(37±2)℃の0.07mol/l塩酸水溶液(6.1.1)を玩具及び玩具部品がちょうど浸るように添加する。シリンダーに蓋をし、遮光下、(37±2)℃で2時間放置する。

すばやくメンブレンフィルター(6.2.3)でろ過する。必要であれば最高5000g(6.2.4)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、10分以上かけてはならず、10 e)に従って報告すること。

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1mol/lとなるように、塩酸を加えて安定化させること。そのことを10 e)に従って報告すること。

8.6 その他の材料(着色の有無にかかわらず)(付属書D参照)

8.6.1 試験部位作成

必要に応じ、8.2.1、8.3.1、8.4.1又は8.5.1のいずれかに従い、なるべく100mg以上の試験部位を得る。

試料の材質が均質でない場合、試験部位は質量が10mg以上の各異なる材質から採取する。均質な材料が10~100mgの場合は、試験部位の質量を10 e)に従って報告し、該当する元素量を100mgの試験部位を使用したと仮定して算出する。

材料が塗料、ニス、ラッカー、印刷インク又は類似のコーティングで覆われている場合、8.1.1の手順に従う。

8.6.2 抽出法

必要に応じ、8.2.2、8.3.2、8.4.2又は8.5.2のいずれかに従い、抽出しなければならない。使用した方法は、10 e)に従って報告する。

8.7 痕跡を残すことを目的とした材質

8.7.1 固体試料からの試験部位の作成

圧縮しない状態において6mm以内の断片に裁断し、なるべく100mg以上の試験部位を得る。

試験部位が10mg以上存在する各異なる材質から作成しなければならない。質量が10~100mgの場合、試験部位の質量を10 e)に従って報告し、該当する元素量を100mgの試験部位を使用したと仮定して算出する。

材料にグリース、オイル、ワックス又は類似の物質が含まれている場合、試験部位を硬質ろ紙に入れ、8.7.4で記載される抽出試験の前に、1,1,1-トリクロロエタン又は適当な溶媒(6.1.6)による抽出でこれらの成分を取り除く。物質の除去が定量的であることを保証するために、分析測定を行う。使用した溶媒は10 e)に従って報告する。

8.7.2 液状試料からの試験部位の作成

試料からなるべく100mg以上の試験部位を得る。試験部位を得やすくするため、適宜溶媒を使用してもよい。

試料中に10mg以上の異なった材料が存在するならば、それぞれの試験部位を採取しなければならない。材料が10~100mgの場合、試験部位の質量を10 e)に従って報告し、該当する元素量を100mg

の試験部位を使用したと仮定して算出する。

もし材料が通常の使用で凝固しやすく、グリース、オイル、ワックス又は類似の物質が含まれている場合には、試験部位を通常の使用条件下で凝固させ、得られた物質を硬質ろ紙に入れる。8.7.4で記載される抽出試験の前に、1,1,1-トリクロロエタン又は適当な溶媒(6.1.6)による抽出によりこれらの成分を取り除く。物質の除去が定量的であることを保証するために分析測定を行う。使用した溶媒は10 e)に従って報告する。

8.7.3 グリース、オイル、ワックス又は類似の物質を含まないサンプルの抽出法

適切な大きさの容器(6.2.6)に、8.7.1もしくは8.7.2に従って作成した試験部位とその50倍量の (37 ± 2) ℃の 0.07mol/l 塩酸水溶液(6.1.1)を入れ混合する。試験部位の質量が $10\sim 100\text{mg}$ の場合、試験部位と (37 ± 2) ℃の 0.07mol/l 塩酸水溶液 5.0ml を混合する。

1分間振り混ぜ、混合液の酸性度を測定する。試験部位中に大量のアルカリ性物質が含まれる場合、過希釈を避けるため、約 6.0mol/l 塩酸水溶液(6.1.5)を用いてpHを $1.0\sim 1.5$ の間に調節する。アルカリ性物質は一般に炭酸カルシウム由来である。総溶液量に対するpH調製のため用いた塩酸の総使用量は10 e)に従って報告する。

試験部位中のアルカリ性物質が少量で混合液のpHが 1.5 より高い場合、 $1.0\sim 1.5$ の間になるまで約 2.0mol/l 塩酸水溶液(6.1.4)を振り混ぜながら滴下する。

元素分析の前に、混合物は遮光下、 (37 ± 2) ℃において(6.2.5)1分間振り混ぜた後、 (37 ± 2) ℃で1時間放置する。

8.7.4 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の抽出法

8.7.1もしくは8.7.2で作成した試験部位を硬質ろ紙に入れたまま、試験部位の25倍量の (37 ± 2) ℃の水(6.1.7)を入れてふやかし粉碎する。適切な大きさの容器(6.2.6)に、定量的に混合物を入れる。試験部位の25倍量の (37 ± 2) ℃の 0.14mol/l 塩酸水溶液(6.1.2)を入れる。

試験部位の質量が $10\sim 100\text{mg}$ の場合、 2.5ml の水(6.1.7)でふやかす。適切な大きさの容器(6.2.6)に定量的に混合物を入れ、 (37 ± 2) ℃で 0.14mol/l 塩酸水溶液(6.1.2)を 2.5ml 入れる。

1分間振り混ぜ混合液の酸性度を測定する。大量のアルカリ性物質が含まれる場合、過希釈を避けるため、約 6.0mol/l 塩酸水溶液(6.1.5)を用いてpHを $1.0\sim 1.5$ の間に調節する。アルカリ性物質は一般に炭酸カルシウム由来である。総溶液量に対するpH調製のため用いた塩酸の総使用量は10 e)に従って報告する。

試験部位中のアルカリ性物質が少量で混合液のpHが 1.5 より高い場合、 $1.0\sim 1.5$ の間になるまで約 2.0mol/l 塩酸水溶液(6.1.4)を振り混ぜながら滴下する。

混合物は遮光下、 (37 ± 2) ℃において(6.2.5)1分間振り混ぜた後、 (37 ± 2) ℃で1時間放置する。

注一 0.07mol/l 塩酸水溶液(8.7.3参照)又は 0.14mol/l 塩酸水溶液の量はワックスを除去する前の試験部位の量で計算すること。

すばやくメンブレンフィルター(6.2.3)でろ過する。必要であれば最高 $5000g$ (6.2.4)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。遠沈に10分以上かけてはならず、10 e)に従って報告すること。

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 1mol/l となるように、塩酸を加えて安定化させること。そのことを10 e)に従って報告すること。

8.8 成形用粘土も含めた柔軟な成形材料及びゲル

8.8.1 試験部位の作成

試料から 100mg 以上の試験部位を得ること。また、試験部位は試料の各異なる材質から採取しなく

てはならない。

材料にグリース、オイル、ワックス又は類似の物質が含まれている場合、試験部位を硬質ろ紙に入れ、8.8.3 で記載される抽出試験の前に、1, 1, 1-トリクロロエタン又は適当な溶媒 (6.1.6) による抽出によりこれらの成分を取り除く。物質の除去が定量的であることを保証するために、分析測定を行う。使用した溶媒は 10 e) に従って報告する。

8.8.2 グリース、オイル、ワックス又は類似の物質を含まない試料の抽出法

粘土または練り状の物質は必要があれば粉碎し、8.8.1 に従い作成した試験部位と、試験部位の 50 倍量の (37 ± 2) °C の 0.07mol/l 塩酸水溶液 (6.1.1) を適切な大きさの容器 (6.2.6) に入れて混合する。

1 分間振り混ぜ混合液の酸性度を測定する。大量のアルカリ性物質が含まれる場合、過希釈を避けるため、約 6.0mol/l 塩酸水溶液 (6.1.5) を用いて pH を 1.0~1.5 の間に調節する。アルカリ性物質は一般に炭酸カルシウム由来である。総溶液量に対する pH 調製のため用いた塩酸の総使用量は 10 e) に従って報告する。

試験部位中のアルカリ性物質が少量で混合液の pH が 1.5 より高い場合、1.0~1.5 の間になるまで約 2.0mol/l 塩酸水溶液 (6.1.4) 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 (6.2.5 参照) 1 時間振り混ぜた後、 (37 ± 2) °C で 1 時間放置する。

8.8.3 グリース、オイル、ワックス又は類似の物質を含む試料の抽出法

8.8.1 で作成した試験部位を硬質ろ紙に入れたまま、試験部位の 25 倍量の (37 ± 2) °C の水 (6.1.7) を入れてふやかし粉碎する。適切な大きさの容器 (6.2.6) に、定量的に混合物を入れる。試験部位の 25 倍量の (37 ± 2) °C の 0.14mol/l 塩酸水溶液 (6.1.2) を入れる。

1 分間振り混ぜ混合液の酸性度を測定する。大量のアルカリ性物質が含まれる場合、過希釈を避けるため、約 6.0mol/l 塩酸水溶液 (6.1.5) を用いて pH を 1.0~1.5 の間に調節する。アルカリ性物質は一般に炭酸カルシウム由来である。総溶液量に対する pH 調製のため用いた塩酸の総使用量は 10 e) に従って報告する。

試験部位中のアルカリ性物質が少量で混合液の pH が 1.5 より高い場合、1.0~1.5 の間になるまで約 2.0mol/l 塩酸水溶液 (6.1.4) 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 (6.2.5 参照) 1 時間振り混ぜた後、 (37 ± 2) °C で 1 時間放置する。

注—0.07mol/l 塩酸水溶液 (8.8.2 参照) 又は 0.14mol/l 塩酸水溶液の量はワックスを除去する前の試験部位量で計算すること。

すばやくメンブレンフィルター (6.2.3) でろ過する。必要であれば最高 5000g (6.2.4) 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。遠沈に 10 分以上かけてはならず、10 e) に従って報告する。

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 1mol/l となるように、塩酸を加えて安定化させること。そのことを 10 e) に従って報告すること。

8.9 固体又は液状のフィンガーペイント、ニス、ラッカー、磨き粉及び類似の材料を含む塗料

8.9.1 固形材料からの試験部位の作成

なるべく 100mg 以上の試験部位を採取する。もし適当であれば、掻きとるか圧縮されない状態で 6mm を超えない大きさの断片に切り取る。

10mg を超える試料の各材質から試験部位を得ること。材料が 10~100mg の場合、試験部位の質量

を 10 e) に従って報告し、該当する元素量を 100mg の試験部位を使用したと仮定して算出する。

材料にグリース、オイル、ワックス又は類似の物質が含まれている場合、試験部位を硬質ろ紙に入れ、8.9.4 で記載される抽出試験の前に、1,1,1-トリクロロエタン又は適当な溶媒 (6.1.6) による抽出によりこれらの成分を取り除く。物質の除去が定量的であることを保証するために、分析測定を行う。使用した溶媒は 10 e) に従って報告する。

掻き取りにより採取した試験部位については、0.5mm の金属製ふるいにかける (6.2.1)。

8.9.2 液状材料からの試験部位の作成

試料から 100mg 以上の試験部位を得る。試験部位を得やすくするために、適当な有機溶媒を用いてもよい。

試料中に 10mg 以上の異なった材料が存在するならば、それぞれの試験部位を採取しなければならない。材料が 10~100mg の場合、試験部位の質量を 10 e) に従って報告し、該当する元素量を 100mg の試験部位を使用したと仮定して算出する。

材料が通常の使用で凝固を目的とし、グリース、オイル、ワックス又は類似の物質が含まれている場合、試験部位を通常の使用条件下で凝固させ、得られた物質を硬質ろ紙に入れる。8.9.4 で記載される抽出試験の前に、1,1,1-トリクロロエタン又は適当な溶媒 (6.1.6) による抽出によりこれらの成分を取り除く。物質の除去が定量的であることを保証するために、分析測定を行う。使用した溶媒は 10 e) に従って報告する。

8.9.3 グリース、オイル、ワックス又は類似の物質を含まない試料の抽出法

8.9.1 もしくは 8.9.2 に従って作成された試験部位を用い、8.7.3 の抽出法に従う。

8.9.4 グリース、オイル、ワックス又は類似の物質を含む試料の抽出法

8.9.1 もしくは 8.9.2 で作成された試験部位を硬質ろ紙に入れたまま、試験部位の 25 倍量の (37 ± 2) °C の水 (6.1.7) を入れてふやかし、粉碎する。適切な大きさの容器 (6.2.6) に混合物を入れ、試験部位の 25 倍量の (37 ± 2) °C の 0.14mol/l 塩酸水溶液 (6.1.2) を加える。

1 分間振り混ぜ混合液の酸性度を測定する。試験部位中に大量のアルカリ性物質が含まれる場合、過希釈を避けるため約 6.0mol/l 塩酸水溶液 (6.1.5) を用いて pH を 1.0~1.5 の間に調節する。アルカリ性物質は一般に炭酸カルシウム由来である。総溶液量に対する pH 調整のため用いた塩酸の総使用量は 10 e) に従って報告する。

試験部位中のアルカリ性物質が少量で混合液の pH が 1.5 より高い場合、1.0~1.5 の間になるまで約 2.0mol/l 塩酸水溶液 (6.1.4) 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 (6.2.5) 1 時間振り混ぜた後、(37 ± 2) °C で 1 時間放置する。

注—0.07mol/l 塩酸水溶液 (8.7.3 参照) 又は 0.14mol/l 塩酸水溶液の量はワックスを除去する前の試験部位量で計算すること。

すばやくメンブレンフィルター (6.2.3) でろ過する。必要であれば最高 5000g (6.2.4) 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。遠沈に 10 分以上かけてはならず、10 e) に従って報告する。

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 1mol/l となるように、塩酸を加えて安定化させること。そのことを 10 e) に従って報告すること。

9 定量分析の検出限界

第 1 項に挙げた玩具抽出物の定量分析の際、定量値 (4.1 項の表 1) の最大 10 分の 1 を検出限界とする方法を使用しなければならない。測定方法の検出限界は、実験室で玩具材料の分析を行った際のブランク値の標準偏差の 3 倍と考えられる。

この要件から逸脱した方法を使用する場合、10 e)に従って報告しなければならない。

10 試験報告書

試験報告書は少なくとも以下の項目を含まなければならない。

- a) 試験に供された製品、材料の種類及び名称
- b) ISO 8124 (ISO 8124-3:1997) の第3部を参照したということ
- c) 第9項の要件から逸脱している場合、各抽出元素量の測定に使用された手法及び検出限界
- d) 元素の定量値の分析補正後の結果は、mg 抽出元素/kg 玩具材料で表し、溶解性の元素に関する結果であることを記載する (4.2 参照)
- e) 第8項の要件に従って用いた手順の詳細
- f) 規定の試験手順と一致した方法を用いているか、もしくは逸脱した方法で行ったか
- g) 試験の年月日

付属書A (規範)

1, 1, 1-トリクロロエタンの酸性度を測定する試験法

A.1 試薬

A.1.1 水酸化ナトリウム標準溶液：(0.1±0.005) mol/l

A.1.2 フェノールフタレイン指示薬：0.5g のフェノールフタレインを 95%エタノールに溶解し、100ml とした後、微量の希塩酸もしくは水酸化ナトリウム水溶液を加え、薄いピンク色にさせたもの。

A.1.3 水：フェノールフタレイン指示薬を数滴加えた後、希釈した水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和したもの。

A.2 試験法

中和した水 (A.1.3) 100ml を 250ml のフラスコに入れ、さらに試験試料 100ml を加え、フラスコに栓をし、よく振り混ぜる。2層に分離後、フェノールフタレイン指示薬 0.5ml を加え、上層が薄いピンク色になるまでマイクロビュレットを使って 0.1 mol/l の水酸化ナトリウム (A.1.1) を滴下する。

A.3 計算

1, 1, 1-トリクロロエタンの酸性度はトリクロロエタン 1g 当りの塩酸量 (μg) で表される。

$$\text{酸性度} = 36.5 \times V / \rho$$

V：0.1mol/l 水酸化ナトリウムの量 (ml)

ρ ：1, 1, 1-トリクロロエタン試料の相対密度

付属書B (規範) ふるいの要件

表 B.1 ふるいの寸法及び許容誤差

単位：mm

目の呼び寸法	試験用ふるいのワイヤーの呼び径	許容誤差		
		個別の目の寸法に対する最大偏差	平均的な目の許容誤差	中間偏差 目の呼び寸法に中間偏差を足した数字を超える目は全体の6%以下であること
.500	0.315	+0.090	±0.018	+0.054

付属書C (参考)

手順の選択

図 C.1 は各玩具材料にどの手順を使用すべきかを示したものである。

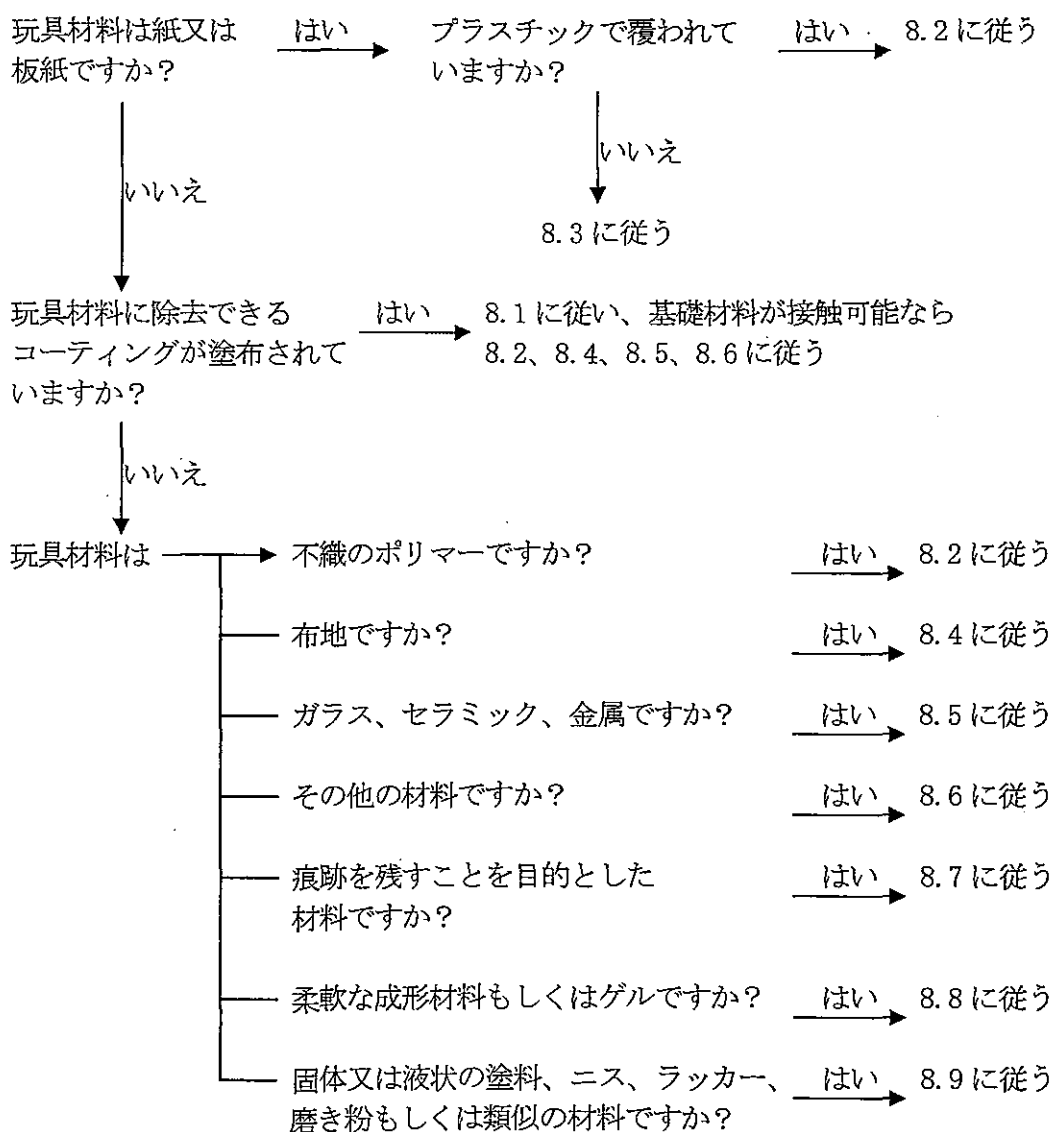


図 C.1—試験部位の作成と抽出手順を選ぶ指針

付属書D (参考)

背景と根拠

D.1 緒言

生物学的利用能は、1988年5月の欧州評議会指令 88/378/EEC、Safety of toys に関する規定 (1988年7月16日、Official Journal of the EC No.L 187 に発表) で定義され、これにより玩具材料由来の溶解性元素の抽出量を規定している ISO 8124 第3部における方法を導いた。

全ての溶出元素の定量を用いたアプローチは、以下の理由により断念した。

a) 上記の指令は生物学的利用能の限度値を示しており、また、擬似胃液を用いた抽出という観点からの玩具材料に含まれる元素の生物学的利用能と材質中の元素含有量との間に相関がみられなかった。

b) 硫酸バリウムのようないくつかの化合物は、放射線不透過性にするために製品中に2%含まれることがある。バリウムのこのような使用は、玩具については認めないか、又は個別の要件を設けるべきである。

c) カドミウム化合物は、ポリ塩化ビニル等のプラスチックの安定剤として使われることがある。このような化合物は、通常の条件下では擬似胃液に不溶である。もし全元素を測定するならば、カドミウム化合物の使用を ISO 8124 第3部の要件で扱わなければならない。不溶性の顔料の構成成分として含まれるセレンも同様である (D.4 参照)。

D.2 適用範囲

D.2.1 第1.3項

第1.3項はどのような玩具又は玩具部品が、毒性元素を含有する材料の摂取により障害の危険性がほとんどないという特性のために、ISO 8124 第3部から除外されるかを判断する方法を示したものである。

これには以下を含む多くの理由に対して論理的に検討された：

一 子供は成長するに従って、玩具又は玩具材料を口に入れる傾向は少なくなり、毒性のある元素の摂取によって生じるリスクは減少する。

一 玩具が大きければ、又は材料が接触しにくければ、毒性のある元素を摂取する危険は減少する。

従って、口に入れる又は口に近づける可能性のある玩具は、すべて試験すべきと考えられる。(例、鉛筆)

6歳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り障害がおこる有意な危険性はないと考えられた。

D.2.2 包装 (第1.4項)

第1.4項にある“玩具の一部とみなす除外規定”とは、ジグソーパズルが入っている箱、又は包装に説明書が掲載されているゲームの箱などを指す。ただし、6歳児までの子供用玩具に限定された要件である第1.3項の第2番目を考慮すべきである。簡単な説明書が入ったブリスターパックのようなものは対象にならない。

D.3 特別な要件 (4.1 参照)

溶解性バリウムの溶出限度値は以下の理由により、500mg/kg から 1000mg/kg に引き上げられた：
一 玩具に硫酸バリウムを使用した場合、酸性抽出液 [塩酸濃度 (0.07±0.005) mol/l、37°C] による溶解性バリウムのレベルは玩具材質質量当り 400~600mg/kg であった。このレベルは定量性に対する統計的な不確実性のために、合格又は不合格を示すことができない。

—生物学的には利用されないコロイド状の硫酸バリウム結晶の生成が、ろ過できないことにより、見かけ上の500mg/kgを超える溶解性バリウム量という結果を生じる。さらに、以前の玩具材料由来のバリウム溶出限度値500mg/kgは25.0 μ g/日の生物学的利用能及び8mg/日の玩具材料摂取量に基づいていない。25.0 μ g/日は3125mg/kg溶出限度値に対応する。溶出限度値500mg/kgは理論上の値が3125mg/kgであるにもかかわらず、意図的に選択されたものと理解される。溶出限度値が500mg/kgになったために、生物学的利用能は答申された25 μ gから4 μ gに引き下げられてしまった。25 μ gが最初の50 μ gから引き下げられたのは、欧州共同体委員会の話によれば、毒性学的理由からではなく、体内への回避可能な曝露量を減らすためであったことに留意すべきである。

D.4 試験手順の統計学的不確実性及び結果の解釈 (4.2 参照)

ほとんどの化学試験法は、ある材料中のある物質の総量を測定することを目的としている。これらは絶対的な又は真の価があるため、実験室間でよく一致した正確な結果を得ることを容易にする。

生物学的利用能が、欧州評議会指令88/378/EECの中で定義されているため、ISO 8124 第3部中の方法は、玩具材料からの溶解性元素の溶出量を測定することになった。このアプローチにともない、分析結果は特定された試験条件によって左右され、絶対的な又は真の価はない。そのため、このような溶出試験を行うときに、研究所間で統計的によく一致した結果を得ることはより困難である。

このことは、17の研究室が参加した1987年の欧州の研究室間の試験における統計的な情報(1988年度版EN71-3に掲載)によって示されている。同一の材料から得られた試験結果は、ろ液の溶解性元素濃度の測定に用いた測定法によって、研究所間で少なくとも30から50%の違いがでた。さらに、もし95%の信頼限界をとれば、これらの数字は約3倍高くなるであろう。

統計学的不確実性がこの程度あると、ISO 8124 第3部における最大限度値に近い試験結果が得られた場合、製造業者にとっても執行権限をもつ機関にとっても問題が生じてくる。そうすると、玩具の合格判定は統計学的に不可能であり、結果の解釈に矛盾が生じる。

標準試験条件下においては、玩具材料中の実際の総元素含有量と標準試験条件下での元素の溶出量との間に、直接の相関はない。従って、総元素含有量を測定し、その結果を溶解性元素量に換算しても、この問題に対する答えにはならない。総元素量の最大限度値を設定することは可能ではあるが、その場合欧州評議会指令88/378/EECを修正しなければならない。(付属書D.1参照)

1988年以降、玩具の塗料コーティングからの抽出法は、どのパラメーターが結果に有意に影響するかを調べるために徹底的に調査されてきた。結果に最も影響を及ぼす要素は塗料の削り取りと、その後粉砕によってつくられる塗料粒子の形状、寸法及び質量である。その他の要素としては、振とう法、温度及びろ紙の種類と多孔度が含まれる。

その結果、粒径300~500 μ mの塗料試験部位を採取するための削り取りと粉砕の手順が試験手順の改正案として提案された。1993年に、29の研究室が参加したヨーロッパにおける研究室間試行において、この改正された方法とEN71-3(1988年)の方法とを比較した。

この試行において、同一材料を用いた時の結果が、試験部位の調製法とろ液の溶解性元素濃度の測定に用いた測定法によって、25~80%違ってくるのが分かった。

研究所間での統計学上の調和により、粒径300~500 μ mの試験部位を採取しても改善はみられなかったが、特定した掻き取り手順を用いると改善が見られた。しかし、どの改善も、提案された変更を正しいと評価するには有意なものではなかった。

この試行において、異なる測定法の使用が、試験手順の統計学的不確実性に寄与した。また、正確な測定を保証するため、研究室が定期的にそれぞれの機器をチェックし、校正する必要があることも判った。今回、誘導結合プラズマ(ICP)が多くの研究所で使用され、大部分の元素について、特にヒ素、アンチモン、セレンでより一致する傾向があった。しかし、ICPは同じ元素の低濃度のための水素化物発生法ほど感度がよくなかった。

試験結果が研究室間でよくても25%ばらつく試験法は、一般に参照法としては技術的に不相当だと

考えられるだろう。しかし、実際には玩具は簡単にこの試験によって合否が判定でき、結果が不確実性の領域に入るのはほんの少しである。このような場合は、研究所が同じ方法で結果を判断することが重要である。

試験法は、時間や経費を費やし、時には統計上の合意や安全性の問題で、利益にならない研究室の負担なしには改良されないということが了解された。そのため、試験法については、玩具からの塗料の削り取り、500 μ 目のふるいを通る試験部位の採集、ろ液の可溶性元素濃度の測定を、各研究所が好む方法を使用して構わない。

結果について一貫性のある解釈をするため、ISO 8124 第3部では、全ての測定法に適用可能な各元素の補正係数が導入された。この補正係数は、1988年のEN71-3の精度管理データから採用され、分析結果が限度値の最大量に等しいか又はそれを上回る場合に使用される。分析結果は、4.2に記載したように、該当する補正係数を使って補正される。この結果の解釈法は、安全な玩具と安全でない玩具とを区別し、子供の安全を保証するためのスクリーニング試験として、極めて妥当である。

将来的には、各研究所が参照試料を使用し、研修等に参画することにより、試験法をチェックしまた比較することが推奨される。

D.5 試薬 (6.1 参照)

D.5.1 1,1,1-トリクロロエタン (6.1.6 参照)

この項は、1,1,1-トリクロロエタンが許容される酸性度の最大量を制限している。よく知られているように、この溶媒は日光に当たると分解して塩酸を生じる。

モントリオール議定書によれば、1,1,1-トリクロロエタンは一般用途には段階的に禁止される予定である。ISO 8124 第3部では、その他の適当な溶媒を使用してもよいとしているが、1,1,1-トリクロロエタンと同程度にワックスやグリースの抽出に有効であるかを評価する必要がある。

D.6 器具 (6.2 参照)

D.6.1 平織にワイヤーを交差させたステンレス製ふるい (6.2.1 参照)

付属書D.4 参照。

D.6.2 pH 測定手段 (6.2.2 参照)

pH 測定は pH 計に限定しない。

D.6.3 遠心分離 (6.2.4 と 8 項参照)

この項は遠心分離の必要条件を明記している。第8項は遠心分離の制限と遠心分離が許される時間 (10 分まで) が記載され、これを 10 e) に従って報告することが求められている。遠心分離によりバリウムの抽出量が上昇することが報告されているため、後者の報告は必須である。

D.6.4 一連の容器 (6.2.6 参照)

容器の総容量の記載は、より効率的な抽出を行うため、溶液の適切な移動を保証することを目的としている。

D.7 試験部位の選定 (7 項参照)

異なる材料又は色彩が組み合わされた「複合体」からなる試験部位の分析は、適切でないし、通常「5.0ml」試験法が可能であれば必要ない。理論的見地から見て、もし複合材でなければ生じるであろう毒性のある元素の溶出量が減少しうるため、複合材料の分析は不十分である。簡単な事例として、塗料からのバリウム抽出量が別の塗料と同時に抽出した場合に減少することが知られている。これは、2番目の塗料中の対イオンがバリウムを沈澱させたためと推定される。サルフェートは、そうした対イオンの1つである。サルフェート自身がこれに関与したか否かは不明であるが、この

原理を確立するのに重要なことではない。このため、点印刷等、着色部位又は玩具材料の分離が不可能な場合以外は、独立した部位は1つのサンプルとして扱う。

注記では、玩具の形をとっていない玩具材料を、参考用に試験することは可能であるとしている。しかし、ISO 8124 第3部は、試験部位を玩具そのものから採取することをはっきりと要求している。

D.8 紙及び板紙—試験部位の作成 (8.3.1 参照)

紙及び板紙、表面コーティングなどは、単一の材料として扱うべきであり、そのコーティングを除去しないで、試験部位にはその表面を代表する部分が含まなければならない。幼児が紙や板紙を噛む実際の状況下においては、コーティングが選択的に除去されることはありえないし、下地も同程度に重要であると考えられるため、この方法が採択された。

D.9 天然又は合成の布—試験部位の作成 (8.4.1 参照)

複雑な模様入りの織物から、着色した試験部位を別々に採取することは不可能なため、その材質のすべての彩色を代表する1つの試験部位を採取する。

D.10 ガラス、セラミック、金属材料—試験部位の作成 (8.5.1 参照)

ISO 8124 - 1 のスモールパーツシリンダーに完全に納まらない玩具又は玩具部品は、摂食による危険がなく、また、模擬唾液で得られた抽出量はほんのわずかであるため、試験は行わない。スモールパーツシリンダーは、該当する全ての年齢層の玩具及び玩具構成部品の大きさを判断するため使用する。ガラス、セラミック及び金属材料の細分化は不適當である。試験液の振とうは、多くの実例で効果がなかったため、抽出は溶液を振り混ぜないで行う。容器の直径及び試験部位の向きは、ばらつきが最小限になるよう選択した。

完全に被覆されたガラス、セラミック及び金属材料は、ISO 8124 - 1 で規定されているように、接触しないので、本要件に従って試験は行わない。ガラス、セラミック及び金属材料の表面が、コーティングによってたとえ部分的に被覆されていても接触可能である場合、これらの材料は 8.1.1 の方法に従ってその部分コーティングを完全に除去した後、8.5.2 に従って試験を行う。ISO 8124 第3部の第7項に規定されるように試験部位は、1つの玩具から採取するものであるため、この手順は1つの妥協策である。

D.11 その他の材料 (全体が着色しているか否かは問わない) (8.6 参照)

この項は、400g/m²以上の質量の紙、板紙、そしておそらく繊維板及び硬質繊維板等が適用される。全体が着色された材料及びその他の着色されていない木材、硬質繊維板、革、骨等に適用される。それらは何らかの他の処理を受けたかもしれないが、EN71-3(1988)では規定されていない。

付属書 E (参考)

参考文献

- [1] EN71-3:1988, 玩具の安全性—特定元素の溶出
- [2] 1988年5月3日の玩具の安全性に関する欧州評議会指令 88/378/EEC (1988年7月16日、Official Journal of the EC No. L187 に発表)。
- [3] 1993年7月22日の欧州評議会指令 93/68/EEC、pp. 4 と 5, 玩具の安全性に関する改正指令 88/378/EEC (1993年8月30日、Official Journal of the EC No. L220 に発表)。