

空試験で検出される可塑剤の濃度、すなわち操作ブランク値は各実験室の室内環境や試薬、器具類の汚染状況を反映するものである。DEHA は3機関とも操作ブランク中に検出され、その濃度は平均 0.1 ~ 0.9 ng/g であった。DINA は機関 B でのみ 0.3 ng/g の濃度で、ATBC は機関 A でのみ 0.5 ng/g の濃度で検出された。

3) 検出下限値、定量下限値

通常、微量分析の検出下限値 (LOD) は測定機器の S/N 比から決まるが、可塑剤のように実験室環境に広く存在する物質の場合は、操作ブランク値によって LOD が制約される。本研究において空試験で検出される可塑剤については、検出値の標準偏差の 3 倍を LOD とした。また、LOD の 2 倍を定量下限値 (LOQ) とした。ただし、摂取量の計算においては LOQ 未満の検出値も採用した。各機関における LOD は表 2 に示したとおり、DEHA 0.5 ~ 1.2 ng/g、DINA 3 ~ 8 ng/g、ATBC 0.6 ~ 2.0 ng/g であった。

2. 病院食からの検出濃度

各給食試料からの可塑剤検出濃度を表 3 に示した。検出下限値以上で定量下限値未満の測定値については括弧内に示した。各可塑剤とも不検出の試料があったが、それはゼロとみなして平均濃度を算出した。

DEHA 濃度は ND ~ 65.4 ng/g の範囲であり、調理施設による差は見られなかった。従って、特定の汚染源由来ではなく環境汚染によるものではないかと考えられた。

一方、DINA と ATBC の検出濃度は施設間で大きな差があった。すなわち DINA 濃度は V、X 病院で平均 10 及び 18 ng/g であったのに対し W 病院で 895 ng/g、ATBC 濃度は V、

W 病院で平均 2.2 及び 3.8 ng/g であったのに対し X 病院で 956 ng/g であった。また、食事ごとの濃度差も大きく、W 病院の試料は 7 月 20 日昼食中の DINA が 16,500 ng/g、X 病院試料は 8 月 28 日昼食の ATBC が 9,020 ng/g、8 月 30 日朝食中の ATBC が 10,200 ng/g と、他の試料より際立って濃度が高かった。

3. 汚染源の検討

DINA と ATBC の濃度が高かった給食を提供した病院に対して調理環境を問い合わせた結果、W 病院では塩化ビニル製ラップフィルムを、X 病院では塩化ビニリデン製ラップフィルムを調理過程で使用していることがわかった。この組み合わせは塩化ビニル及び塩化ビニリデン製ラップフィルムの添加剤として報告されているものと一致しており、DINA 及び ATBC はそれぞれラップフィルムから溶出した可能性が考えられた。ただし、X 病院の 8 月 30 日朝食の献立は病院の調理施設外で加工され包装された食材のみで構成されていたにもかかわらず、10,200 ng/g の ATBC が検出された。表 1-3 で示したとおりこの食事にはソーセージが含まれており、ソーセージのケーシングフィルムがポリ塩化ビニリデンでこれから ATBC が移行した可能性が考えられた。馬場ら⁴⁾はケーシング詰めされた魚肉ソーセージから 26.4 ~ 52.8 µg/g の ATBC が検出されたと報告している。

4. 一食及び一日当たりの可塑剤摂取量と耐容一日摂取量

表 4 に、各病院の一食ごとの給食を食べた場合の可塑剤摂取量を計算して示した。不検出の項目については、検出下限値の 20% が含まれていたと仮定して摂取量を求め、そ

の数値は下線を付してある。検出下限値以上で定量下限値未満の数値から求めた摂取量は括弧内に示してある。表 5 には一日ごとの摂取量を示した。

朝・昼・晩の 3 食が提供される病院給食は、日本人の食事の代表例として適当と考えられる。表 5 の最下段にすべての試料から求めた一日摂取量の平均値を示した。DEHA 12.4 μg 、DINA 459 μg 、ATBC 414 μg となった。しかし、DINA は W 病院で、ATBC は X 病院で、他の 2 病院より非常に高い濃度が検出されている。従って、3 病院の平均値をもって日本人の摂取量とすることはできないと考えられた。高濃度の混入が見られた病院の結果を除外して算出した場合の平均一日摂取量は DINA 20 μg 、ATBC 5.6 μg であった。

各可塑剤の摂取量を EU の食品科学委員会 (SCF) が示しているそれぞれの耐容一日摂取量 (TDI) 等と比較した。DEHA の欧州における TDI⁵⁾ は 300 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ であり、体重 50kg のヒトでは 15,000 $\mu\text{g}/\text{day}$ である。12.4 μg の平均摂取量はこの数値の 0.1% 以下である。DINA については他のアジピン酸エステル類との含量として「グループ限度値」が設定されているが、その値は 50 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ であり、体重 50 kg のヒトでは 2,500 $\mu\text{g}/\text{day}$ である。平均摂取量 459 μg はこの値の約 18% に相当し、最も平均摂取量の大きかった W 病院の食事でも 1,338 μg であり、54% であった。ATBC については食品中限度値が 5 mg/kg (5,000 ng/g) と設定されている⁵⁾。X 病院の給食の中で 2 食がこの濃度を上回ったが、平均では 954 ng/g と下回っていた。

以上のとおり、3 種の可塑剤の検出量は健康影響が問題になる量より少ないと考えられた。

なお、表 4 及び 5 は不検出の試料について各分析機関における LOD の 20% を含むものとして算出した値である。LOD は各分析機関ごとに若干異なることから、病院相互を公平な条件で比較するためには、統一した LOD で計算する必要がある。その結果を参考値として表 6 に示した。表 5 とほとんど同じ結果が得られた。

5. 諸外国の調査例との比較

2000 年に報告されたデンマークでの陰膳調査結果⁷⁾では DEHA の食事中濃度は 130 ~ 140 ng/g、一日摂取量は 200 ~ 210 μg とされている。今回調査した病院食中 DEHA 濃度は各施設平均で 4.7 ~ 12.7 ng/g、一日摂取量は 12.4 μg であり、デンマークで得られた結果より 1 桁小さかった。ヨーロッパではラップフィルムの可塑剤として DEHA が主に使用されているためではないかと考えられる。DINA 及び ATBC については摂取量を調査した報告はみられない。

D. 結論

3 府県内の 3 病院の給食各 1 週間分、合計 63 検体中の 3 種の可塑剤を分析してその由来を検討すると共に、一日摂取量を推定した。調理施設によって高濃度の DINA 及び ATBC が検出された試料があり、その多くは使用するラップフィルムに由来すると推定された。また ATBC の特に高い汚染の原因として、ポリ塩化ビニリデン製のソーセージケーシングフィルムが疑われた。DINA 及び ATBC の摂取量は、食品の調理状況によってかなり異なることがうかがわれた。

E. 謝辞

給食試料の提供に御協力いただいた各病院の関係者各位に深謝いたします。

F. 参考文献

- 1) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Saito, I., Sakai, H., Kobayashi, Y., Tonogai, Y., Eleven phthalate esters and di(2-ethylhexyl) adipate in one-week duplicate diet samples obtained from hospitals and their estimated daily intake. *Food Add. Contam.*, 18, 449-460 (2001)
- 2) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K., Nakamura, Y., Tonogai, Y., Di(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods. *Food Add. Contam.*, 18, 569-579 (2001)
- 3) 厚生労働省医薬局食品保健部「薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会毒性・器具容器包装合同部会の審議結果概要（平成13年7月27日）」(2001)
- 4) 馬場二夫、細川守、山田明男「プラスチック製器具・容器包装材由来の食品汚染物質に関する研究(I)ポリ塩化ビニリデン製包装材の可塑剤とその食品への移行」大阪市立環科研報、50、61-65 (1987)

5) European Commission, Scientific Committee for Food (SCF), Synoptic Document <http://cpf.jrc.it/webpack/>

6) Petersen, et al. *Food Add. Contam.*, 17, 133-141 (2000)

G. 研究発表

1. 論文発表

1) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K., Y., Tonogai, Y., Phthalates, adipates, citrate and some of the other plasticizers detected in Japanese retail foods: a survey. *J. Health Sci.*, 48, 493-502 (2002)

2) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Saito, I., Sakai, H., Tsuchida, Y., Tonogai, Y., Estimated daily intake of plasticizers in one-week duplicate diet samples following regulation of DEHP-containing PVC gloves in Japan. *Food Add. Contam.*, 印刷中

2. 学会発表

1) 津村ゆかり、石光進、開原亜樹子、吉井公彦、外海泰秀「各種食品中のフタル酸エステル等プラスチック可塑剤の分析」日本食品衛生学会第81回学術講演会 (2001.5)

表 1-1 V病院給食の献立
(2001年)

| 月/日 | (曜) | 朝食 | 昼食 | 夕食 |
|------|-----|---|--|--|
| 9/10 | (月) | 米飯 味噌汁(なめこ等) いりうの花 キャベツ人参浸し 味付けのり | 米飯 中華風野菜炒め なべしぎ グリーンスパラ浸し 牛乳 | 米飯 味噌汁(もやし等) 銀かれい一夜干し 焼きしし唐 生ふ里芋炊き合わせ しその実漬 巨峰 |
| 9/11 | (火) | 米飯 味噌汁(わかめ等) 納豆 くるみ和え 焼きのり | 米飯 ぶり照焼 甘酢生姜 ポテト椎茸煮 白菜おかか和え 牛乳 | 米飯 味噌汁(なす等) 牛肉柳川風 おろし酢の物 胡瓜風味漬け りんご |
| 9/12 | (水) | 米飯 味噌汁(もやし等) スクランブルエッグ 白菜浸し ふりかけ | 米飯 チーズハンバーグ 茹キャベツ 真砂和え(たらこ、白滝) 二色浸し(ホウレン草、エノキ) 牛乳 | 米飯 味噌汁(あさり等) 赤魚煮魚 スパゲティサラダ たくあん ぶどう |
| 9/13 | (木) | 米飯 味噌汁(豆腐、ねぎ等) 昆布豆 小松菜油揚煮浸し 味付けのり | 米飯 茹で豚味噌かけ 茹ブロッコリー 切干旨煮 シーチキンサラダ 牛乳 | 栗ご飯 きのこ汁 卵豆腐鶏そぼろあん 春菊浸し 野沢菜漬け 梨 |
| 9/14 | (金) | 米飯 味噌汁(大根等) 高野豆腐煮 キャベツごま和え ふりかけ | 米飯 銀カレイ煮魚 かぶカニくず煮 ほうれん草だし割 牛乳 | 米飯 味噌汁(里芋、小松菜等) 牛肉七味焼き 青梗菜ソテー コーンサラダ 胡瓜風味漬け ソフール |
| 9/15 | (土) | 米飯 味噌汁(なめこ等) ひじき五目煮 もやし人参浸し 味付けのり | 米飯 豚肉と生揚げの炒め煮 トマト おかか和え(ほうれん草) 牛乳 | 赤飯 すまし汁(豆腐等) たい塩焼き 筆生姜 枝豆かしわ煮 山菜よせ漬け 和生菓子 |
| 9/16 | (日) | 米飯 味噌汁(キャベツ等) 鮭茶漬缶 白菜炒め煮 ふりかけ | 米飯 豚肉と野菜の煮物 マカロニサラダ すぎ昆布旨煮 牛乳 | 米飯 味噌汁(なめこ、ねぎ等) 豆腐そぼろあん ほうれん草ごま和え しば漬け ジョア |

料理・食材名の表記方法は、各病院の方式による
各試料の重量は表 4に記載した

表 1-2 W病院給食の献立
(2001年)

| 月/日 | (曜) | 朝食 | 昼食 | 夕食 |
|------|-----|--|--|--|
| 7/16 | (月) | 米飯 牛乳 梅びしお 味噌汁(大根、もやし等) ピーマンサラダ(ピーマン、鶏のささ身) | 茶飯 冷奴 五色金平 清汁(とろろ昆布等) | 米飯 厚焼き玉子 茄子の味噌煮 フルーツ寒天(もも等) |
| 7/17 | (火) | 米飯 牛乳 ミニ海苔 味糸昆布の煮物(人参、さつま揚げ等) 味噌汁(玉葱、白菜等) | 米飯 鶏のから揚げ サラダ(キャベツ等) ネーブル(オレンジネーブル) | ゆかり飯 照り焼き魚 里芋の煮物 清汁(豆腐等) |
| 7/18 | (水) | 米飯 牛乳 ふりかけ 味噌汁(じゃがいも等) 変わりお浸し(冷ほうれんそう等) | とろろそば 炊き合わせ(大根等) ペアークリームワッフル | 米飯 豚肉しょうが焼き 和えもの(キャベツ等) 金時豆の甘煮 |
| 7/19 | (木) | 米飯 牛乳 味付け海苔 味噌汁(なす等) ひじきの炒り煮(まぐろ、ミックスペジタブル等) | カレーライス 盛り合わせサラダ(ブロッコリー、キャベツ等) レモンゼリー | 米飯 茶碗蒸し(切込) 切干大根の煮物 甘酢和え(キャベツ等) |
| 7/20 | (金) | 米飯 牛乳 ミニ海苔 味噌汁(大根等) 茄子の辛し醤油がけ(茄子、鶏等) | 米飯 塩焼魚(さば等) 南瓜の煮物 冬瓜汁(とうがん等) | 米飯 棒々鶏(鶏、キュウリ等) ナムル(白菜等) パイナップル |
| 7/21 | (土) | 米飯 キュート(乳酸菌飲料) ふりかけ 味噌汁(白菜等) 大根おろし | ロールパン ポークチャップ(豚ロース等) スパゲッティーサラダ 牛乳 | 枝豆米飯 田楽(豆腐等) 冬瓜のくず煮(とうがん等) インゲン辛し和え |
| 7/22 | (日) | 米飯 牛乳 ミニ海苔 味噌汁(冬瓜等) チンゲンツァイ胡麻和え | 米飯 海老焼売あんかけ ナムル(もやし、キュウリ等) カフェオレゼリー | 米飯 豚肉のしゃぶしゃぶ風 ビーフソテー 味噌汁(大根等) |

料理・食材名の表記方法は、各病院の方式による
各試料の重量は表 4に記載した

表 1-3 X病院給食の献立
(2001年)

| 月/日 | (曜) | 朝食 | 昼食 | 夕食 |
|------|-----|---|--|---|
| 8/28 | (火) | レーズンパン マーガリン チーズ キウイフルーツ(切) 牛乳 | 米飯 レモン蒸し(紅さけ) ポイルキャベツ(きゅうり、トマト) ぜんまい炒め煮(厚揚げ、人参) ふりかけ | 米飯 天ぷら(大正えび、イカ、さつまいも) 天つゆ かに酢(きゅうり、紅たで) 冷奴(青ねぎ、糸かつお) |
| 8/29 | (水) | 食パン イチゴジャム・マーガリン チーズ オレンジ(切) 牛乳 | 米飯 チキン付け焼き(しょうが、青ねぎ) ソテー(キャベツ、玉ねぎ、ピーマン、ボンレスハム等) きんぴられんこん(人参、こんにゃく) 野沢菜漬け | 炊き込み御飯(鶏肉、ごぼう、人参、油揚げ、グリーンピース、干椎茸) 塩焼き(たい) 二色和え(チンゲン菜、人参) すまし汁(そうめん、ナルト巻、みつば) |
| 8/30 | (木) | 牛乳パン リンゴジャム・マーガリン 混合ソーセージ パインナップル(切) 牛乳 | 米飯 親子とじ(鶏肉、鶏卵、玉ねぎ、白菜等) 浸し(ほうれん草、花かつお) 漬物(かつお大根) | 米飯 煮魚(かれい) ばん三糸(きゅうり、春雨、錦糸卵、ロースハム) けんちん汁(豆腐、油揚げ、人参、こんにゃく、青ねぎ) |
| 8/31 | (金) | イエローパン ブルーベリージャム・マーガリン キウイフルーツ(切) 牛乳 | 米飯 ウニ焼き(さわら) 煮付(焼き豆腐、じゃが芋、人参、キヌサヤ) わさび和え(きゅうり、鶏ささ身、赤とさかのり) 高菜漬け | 米飯 ヘレカツ(牛肉ヒレ) ケチャップソース 添え野菜(キャベツ、アスパラガス、プチトマト) 煮浸し(平天、青菜) |
| 9/1 | (土) | 黒糖ロール マーガリン チーズ オレンジ(切) 牛乳 | 米飯 クリームシチュー(鶏肉、じゃが芋、玉ねぎ、人参等) 辛子和え(小松菜、ちくわ、人参) はりはり漬け | 米飯 塩焼き(さんま) 大根おろし、すだち 若竹煮 ナムル(大豆もやし、人参、しょうが) |
| 9/2 | (日) | バターロール ママレード・マーガリン ゆで卵 バナナ 牛乳 | 米飯 牛肉の七味焼き(青ねぎ) 酢みそかけ(きゅうり、ゆでたこ、紅たで) 煮付(里芋、グリーンピース) 味付のり | 米飯 フィッシュピカタ(たら) フライドポテト ごま和え(チンゲン菜) コンソメスープ(玉ねぎ、人参) |
| 9/3 | (月) | クロワッサン ブルーベリージャム フルーツゼリー・リンゴ味 牛乳 | カレーライス(牛肉、玉ねぎ、じゃが芋、人参等) グリーンサラダ(グリーンボール、赤パプリカ、玉ねぎ、きゅうり) 福神漬け ヨーグルト | 米飯 南蛮漬け(メルルーサ、玉ねぎ、ピーマン、人参) 炊き合わせ(高野豆腐、かぼちゃ、大根等) みぶ菜漬け |

料理・食材名の表記方法は、各病院の方式による
各試料の重量は表 4に記載した

表 2 病院食分析期間中の操作ブランク値及び LOD

| | | (ng/g) | | |
|---------------|-----------------|--------|------|------|
| | | DEHA | DINA | ATBC |
| 機関A (n=7) | blank 平均 (ng/g) | 0.9 | | 0.5 |
| | blank SD (ng/g) | 0.4 | | 0.7 |
| | blank 最小値 | 0.1 | | 0.0 |
| | blank 最大値 | 1.3 | | 1.4 |
| | LOD 1 (SD × 3) | 1.2 | | 2.0 |
| | LOD 2 | 0.1 | 4 | 0.5 |
| | LOD 3 | 1.2 | 4 | 2.0 |
| | LOQ (LOD 3 × 2) | 2.4 | 8 | 4.1 |
| 機関B (n=14) | blank 平均 (ng/g) | 0.1 | 0.3 | |
| | blank SD (ng/g) | 0.1 | 0.7 | |
| | blank 最小値 | 0.0 | 0.0 | |
| | blank 最大値 | 0.4 | 2.0 | |
| | LOD 1 (SD × 3) | 0.4 | 2.1 | |
| | LOD 2 | 0.5 | 3 | 1 |
| | LOD 3 | 0.5 | 3 | 1 |
| | LOQ (LOD 3 × 2) | 1.0 | 6 | 2 |
| 機関C (n=11) | blank 平均 (ng/g) | 0.2 | | |
| | blank SD (ng/g) | 0.4 | | |
| | blank 最小値 | 0.0 | | |
| | blank 最大値 | 1.2 | | |
| | LOD 1 (SD × 3) | 1.2 | | |
| | LOD 2 | 0.1 | 8 | 0.6 |
| | LOD 3 | 1.2 | 8 | 0.6 |
| | LOQ (LOD 3 × 2) | 2.4 | 16 | 1.2 |
| 3機関共通のLOD | | 1.2 | 8 | 2.0 |

試料中濃度に換算した値 (ng/g)

空欄は空試験で検出されなかったもの

LOD 1 は操作ブランク値の標準偏差の3倍

LOD 2 はGC/MSの機械的な検出下限値 (S/N=3)

LOD 3 はLOD1及びLOD2のうち大きい値で、測定値の算出に使用

LOQ は定量下限値 (LOD 3 の2倍)

有効数字はLOD 1 では小数点以下1桁まで、LOD 2 は各化合物で異なる

3機関共通のLODとは各機関のLOD 3 の中で最も大きい値

表 3 病院給食試料からの可塑剤検出濃度

| (1) V病院給食からの可塑剤検出濃度 (ng/g) | | DEHA | | DINA | | ATBC | |
|----------------------------|--------|-------|-----|-------|--|------|--|
| 検出下限値 (LOD 3) | 1.2 | 4 | 2.0 | | | | |
| 1 | 9/10 朝 | (1.3) | 41 | ND | | | |
| 2 | " " 昼 | 15.4 | ND | ND | | | |
| 3 | " " 夜 | (1.9) | ND | ND | | | |
| 4 | 9/11 朝 | ND | ND | ND | | | |
| 5 | " " 昼 | 19.7 | ND | ND | | | |
| 6 | " " 夜 | 2.5 | ND | ND | | | |
| 7 | 9/12 朝 | 2.8 | ND | (2.5) | | | |
| 8 | " " 昼 | 19.3 | ND | 9.2 | | | |
| 9 | " " 夜 | 2.4 | ND | ND | | | |
| 10 | 9/13 朝 | ND | ND | ND | | | |
| 11 | " " 昼 | ND | ND | ND | | | |
| 12 | " " 夜 | (1.8) | ND | (2.1) | | | |
| 13 | 9/14 朝 | (1.6) | ND | ND | | | |
| 14 | " " 昼 | (1.3) | ND | ND | | | |
| 15 | " " 夜 | 5.0 | ND | 24.9 | | | |
| 16 | 9/15 朝 | 4.5 | 170 | (2.3) | | | |
| 17 | " " 昼 | 15.3 | ND | 5.7 | | | |
| 18 | " " 夜 | ND | ND | ND | | | |
| 19 | 9/16 朝 | (1.2) | ND | ND | | | |
| 20 | " " 昼 | (1.3) | ND | ND | | | |
| 21 | " " 夜 | (1.6) | ND | ND | | | |
| 平均* | | 4.7 | 10 | 2.2 | | | |

| (2) W病院給食からの可塑剤検出濃度 (ng/g) | | DEHA | | DINA | | ATBC | |
|----------------------------|--------|------|--------|-------|--|------|--|
| 検出下限値 (LOD 3) | 0.5 | 3 | 1 | | | | |
| 1 | 7/16 朝 | 9.8 | 167 | (1.1) | | | |
| 2 | " " 昼 | ND | 1,050 | ND | | | |
| 3 | " " 夜 | ND | 80 | ND | | | |
| 4 | 7/17 朝 | 10.7 | 32 | ND | | | |
| 5 | " " 昼 | ND | 14 | (1.1) | | | |
| 6 | " " 夜 | ND | 13 | ND | | | |
| 7 | 7/18 朝 | 12.4 | 59 | ND | | | |
| 8 | " " 昼 | 4.9 | 22 | 10.9 | | | |
| 9 | " " 夜 | ND | 66 | (1.3) | | | |
| 10 | 7/19 朝 | 14.3 | 538 | 3.5 | | | |
| 11 | " " 昼 | 6.7 | 35 | ND | | | |
| 12 | " " 夜 | ND | ND | (1.7) | | | |
| 13 | 7/20 朝 | 11.9 | 25 | (1.3) | | | |
| 14 | " " 昼 | ND | 16,500 | ND | | | |
| 15 | " " 夜 | 2.7 | ND | ND | | | |
| 16 | 7/21 朝 | ND | 36 | ND | | | |
| 17 | " " 昼 | 17.7 | 25 | 25.3 | | | |
| 18 | " " 夜 | ND | 67 | (1.4) | | | |
| 19 | 7/22 朝 | 12.2 | 34 | 4.2 | | | |
| 20 | " " 昼 | 3.4 | ND | ND | | | |
| 21 | " " 夜 | ND | 48 | 27.5 | | | |
| 平均 | | 5.1 | 896 | 3.8 | | | |

| (3) X病院給食からの可塑剤検出濃度 (ng/g) | | DEHA | | DINA | | ATBC | |
|----------------------------|--------|------|-----|--------|--|------|--|
| 検出下限値 (LOD 3) | 1.2 | 8 | 0.6 | | | | |
| 1 | 8/28 朝 | 17.9 | ND | 42.7 | | | |
| 2 | " " 昼 | ND | ND | 9,020 | | | |
| 3 | " " 夜 | 14.4 | ND | 2.0 | | | |
| 4 | 8/29 朝 | 27.4 | ND | 28.0 | | | |
| 5 | " " 昼 | ND | ND | 8.6 | | | |
| 6 | " " 夜 | 7.0 | 96 | ND | | | |
| 7 | 8/30 朝 | 13.1 | ND | 10,200 | | | |
| 8 | " " 昼 | ND | ND | 21.4 | | | |
| 9 | " " 夜 | 23.5 | ND | 8.4 | | | |
| 10 | 8/31 朝 | 15.8 | ND | 60.7 | | | |
| 11 | " " 昼 | ND | 70 | 1.4 | | | |
| 12 | " " 夜 | 2.4 | ND | 2.9 | | | |
| 13 | 9/1 朝 | 12.6 | ND | 40.1 | | | |
| 14 | " " 昼 | 65.4 | ND | 75.4 | | | |
| 15 | " " 夜 | ND | ND | 4.6 | | | |
| 16 | 9/2 朝 | 13.0 | ND | 51.2 | | | |
| 17 | " " 昼 | ND | 214 | 194.5 | | | |
| 18 | " " 夜 | ND | ND | 40.0 | | | |
| 19 | 9/3 朝 | 30.8 | ND | 240.8 | | | |
| 20 | " " 昼 | 14.3 | ND | ND | | | |
| 21 | " " 夜 | 9.5 | ND | ND | | | |
| 平均 | | 12.7 | 18 | 954.4 | | | |

各測定値は2試行の平均値
 検出下限値以上で定量下限値未満の測定値は()内に示した
 定量下限値は検出下限値の2倍
 *平均値は、NDの検体の濃度を0として算出した

表4 病院給食一食当たりの可塑剤摂取量 (μg)

| (1) V病院給食一食当たりの可塑剤摂取量 (μg) | | (2) W病院給食一食当たりの可塑剤摂取量 (μg) | | (3) X病院給食一食当たりの可塑剤摂取量 (μg) | | | | |
|----------------------------|-----------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|-------|------|------|
| 検出下限値 (LOD 3) | 重量 (g) | DEHA | DINA | ATBC | DEHA | DINA | ATBC | |
| 1 | 9/10 朝 | 486.8 | (0.7) | 20.1 | 0.2 | 2.0 | 4 | 2.0 |
| 2 | 1 8/28 朝 | 839.4 | 12.9 | 0.7 | 0.3 | 7.6 | 1 | 18 |
| 3 | 2 8/28 朝 | 747.5 | (1.4) | 0.6 | 0.3 | 0.1 | 1 | 3237 |
| 4 | 3 8/28 朝 | 509.6 | 0.1 | 0.4 | 0.2 | 6.7 | 1 | 1 |
| 5 | 4 8/29 朝 | 655.5 | 12.9 | 0.5 | 0.3 | 13.6 | 1 | 14 |
| 6 | 5 8/29 朝 | 846.1 | 2.1 | 0.7 | 0.3 | 0.1 | 1 | 3 |
| 7 | 6 8/29 朝 | 482.1 | 1.3 | 0.4 | (1.2) | 3.9 | 54 | 0 |
| 8 | 7 8/30 朝 | 690.9 | 13.3 | 0.6 | 6.3 | 6.4 | 1 | 5019 |
| 9 | 8 8/30 朝 | 591.5 | 1.4 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 1 | 13 |
| 10 | 9 8/30 朝 | 500.0 | 0.1 | 0.4 | 0.2 | 16.6 | 1 | 6 |
| 11 | 10 8/31 朝 | 524.7 | 0.1 | 0.4 | 0.2 | 6.2 | 1 | 24 |
| 12 | 11 8/31 朝 | 1098.1 | (2.0) | 0.9 | (2.3) | 0.1 | 26 | 1 |
| 13 | 12 8/31 朝 | 520.0 | (0.9) | 0.4 | 0.2 | 1.7 | 1 | 2 |
| 14 | 13 9/1 朝 | 463.2 | (0.6) | 0.4 | 0.2 | 6.0 | 1 | 19 |
| 15 | 14 9/1 朝 | 672.4 | 3.4 | 0.5 | 16.8 | 33.3 | 1 | 38 |
| 16 | 15 9/1 朝 | 475.2 | 2.1 | 80.9 | (1.1) | 0.1 | 1 | 2 |
| 17 | 16 9/2 朝 | 717.7 | 11.0 | 0.6 | 4.1 | 6.1 | 1 | 24 |
| 18 | 17 9/2 朝 | 621.3 | 0.1 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 76 | 69 |
| 19 | 18 9/3 朝 | 450.4 | (0.5) | 0.4 | 0.2 | 0.1 | 1 | 18 |
| 20 | 19 9/3 朝 | 572.4 | (0.7) | 0.5 | 0.2 | 10.8 | 1 | 84 |
| 21 | 20 9/3 朝 | 797.1 | (1.3) | 0.6 | 0.3 | 5.2 | 1 | 0 |
| 平均 | | 631.5 | 3.3 | 5.3 | 1.7 | 474.8 | 8 | 409 |

(2) W病院給食一食当たりの可塑剤摂取量 (μg)

| 検出下限値 (LOD 3) | 重量 (g) | DEHA | DINA | ATBC |
|---------------|-----------|-------|------|----------|
| 1 | 7/16 朝 | 556 | 5.4 | 93 (0.6) |
| 2 | 2 7/16 朝 | 605 | 0.1 | 635 |
| 3 | 3 7/16 朝 | 447 | 0.0 | 36 |
| 4 | 4 7/17 朝 | 612 | 6.5 | 19 |
| 5 | 5 7/17 朝 | 540 | 0.1 | 8 (0.6) |
| 6 | 6 7/17 朝 | 506 | 0.1 | 6 |
| 7 | 7 7/18 朝 | 630 | 7.8 | 37 |
| 8 | 8 7/18 朝 | 449 | 2.2 | 10 |
| 9 | 9 7/18 朝 | 427 | 0.0 | 28 (0.6) |
| 10 | 10 7/19 朝 | 514 | 7.4 | 276 |
| 11 | 11 7/19 朝 | 650 | 4.4 | 23 |
| 12 | 12 7/19 朝 | 542 | 0.1 | 0 (0.9) |
| 13 | 13 7/20 朝 | 547 | 6.5 | 14 (0.7) |
| 14 | 14 7/20 朝 | 489 | 0.0 | 8069 |
| 15 | 15 7/20 朝 | 469 | 1.3 | 0 |
| 16 | 16 7/21 朝 | 466 | 0.0 | 17 |
| 17 | 17 7/21 朝 | 528 | 9.3 | 13 |
| 18 | 18 7/21 朝 | 479 | 0.0 | 32 (0.7) |
| 19 | 19 7/22 朝 | 614 | 7.5 | 21 |
| 20 | 20 7/22 朝 | 555 | 1.9 | 0 |
| 21 | 21 7/22 朝 | 577 | 0.1 | 28 |
| 平均 | | 533.4 | 2.9 | 446 |

(3) X病院給食一食当たりの可塑剤摂取量 (μg)

| 検出下限値 (LOD 3) | 重量 (g) | DEHA | DINA | ATBC |
|---------------|-----------|-------|------|------|
| 1 | 8/28 朝 | 424.3 | 7.6 | 1 |
| 2 | 2 8/28 朝 | 358.9 | 0.1 | 1 |
| 3 | 3 8/28 朝 | 466.0 | 6.7 | 1 |
| 4 | 4 8/29 朝 | 497.9 | 13.6 | 1 |
| 5 | 5 8/29 朝 | 322.5 | 0.1 | 1 |
| 6 | 6 8/29 朝 | 565.9 | 3.9 | 54 |
| 7 | 7 8/30 朝 | 492.1 | 6.4 | 1 |
| 8 | 8 8/30 朝 | 616.7 | 0.1 | 1 |
| 9 | 9 8/30 朝 | 706.3 | 16.6 | 1 |
| 10 | 10 8/31 朝 | 392.6 | 6.2 | 1 |
| 11 | 11 8/31 朝 | 373.0 | 0.1 | 26 |
| 12 | 12 8/31 朝 | 717.8 | 1.7 | 1 |
| 13 | 13 9/1 朝 | 479.7 | 6.0 | 1 |
| 14 | 14 9/1 朝 | 509.0 | 33.3 | 1 |
| 15 | 15 9/1 朝 | 518.7 | 0.1 | 1 |
| 16 | 16 9/2 朝 | 470.0 | 6.1 | 1 |
| 17 | 17 9/2 朝 | 355.0 | 0.1 | 76 |
| 18 | 18 9/3 朝 | 449.7 | 0.1 | 1 |
| 19 | 19 9/3 朝 | 348.9 | 10.8 | 1 |
| 20 | 20 9/3 朝 | 363.6 | 5.2 | 1 |
| 21 | 21 9/3 朝 | 542.8 | 5.2 | 1 |
| 平均 | | 474.8 | 6.2 | 8 |

検出下限値以上で定量下限値未満の測定値は()内に示した
 検出下限値未満の試料については、LODの20%相当の可塑剤が含まれているものとして計算(下線)

表 5 病院給食1日分からの可塑剤摂取量 (μg)

| | | 重量(g) | DEHA | DINA | ATBC |
|-----|------|--------|------|------|------|
| V病院 | 9/10 | 2073.7 | 15.0 | 21 | 0.8 |
| | 9/11 | 2011.2 | 15.1 | 2 | 0.8 |
| | 9/12 | 1764.5 | 16.1 | 1 | 7.8 |
| | 9/13 | 2122.8 | 2.3 | 2 | 2.7 |
| | 9/14 | 1655.6 | 4.9 | 1 | 17.2 |
| | 9/15 | 1814.2 | 13.3 | 82 | 5.5 |
| | 9/16 | 1819.9 | 2.5 | 1 | 0.7 |
| | 平均 | 1894.6 | 9.9 | 16 | 5.1 |
| W病院 | 7/16 | 1608 | 5.6 | 764 | 0.8 |
| | 7/17 | 1658 | 6.7 | 34 | 0.8 |
| | 7/18 | 1506 | 10.1 | 76 | 5.6 |
| | 7/19 | 1706 | 11.8 | 299 | 2.9 |
| | 7/20 | 1505 | 7.8 | 8083 | 0.9 |
| | 7/21 | 1473 | 9.4 | 62 | 14.1 |
| | 7/22 | 1746 | 9.4 | 49 | 18.6 |
| | 平均 | 1600.3 | 8.7 | 1338 | 6.2 |
| X病院 | 8/28 | 1249.2 | 14.4 | 2 | 3256 |
| | 8/29 | 1386.3 | 17.7 | 55 | 17 |
| | 8/30 | 1815.1 | 23.2 | 3 | 5038 |
| | 8/31 | 1483.4 | 8.0 | 28 | 26 |
| | 9/1 | 1507.4 | 39.4 | 2 | 60 |
| | 9/2 | 1274.7 | 6.3 | 78 | 111 |
| | 9/3 | 1255.3 | 21.2 | 2 | 84 |
| | 平均 | 1424.5 | 18.6 | 24 | 1228 |
| 3病院 | 平均 | 1639.8 | 12.4 | 459 | 413 |

DINAの摂取量
V病院とX病院のデータ
のみから算出した場合
20.1 μg

ATBCの摂取量
V病院とW病院のデータ
のみから算出した場合
5.6 μg

表 4の結果より求めた

表 6 (参考)病院給食1日分からの可塑剤摂取量 (μg)

| | | 重量(g) | DEHA | DINA | ATBC |
|-----|------|--------|------|------|------|
| V病院 | 9/10 | 2073.7 | 15.0 | 23 | 0.8 |
| | 9/11 | 2011.2 | 15.1 | 3 | 0.8 |
| | 9/12 | 1764.5 | 16.1 | 3 | 7.8 |
| | 9/13 | 2122.8 | 2.3 | 3 | 2.7 |
| | 9/14 | 1655.6 | 4.9 | 3 | 17.2 |
| | 9/15 | 1814.2 | 13.3 | 83 | 5.5 |
| | 9/16 | 1819.9 | 2.5 | 3 | 0.7 |
| | 平均 | 1894.6 | 9.9 | 17 | 5.1 |
| W病院 | 7/16 | 1608 | 5.7 | 764 | 1.0 |
| | 7/17 | 1658 | 6.8 | 34 | 1.0 |
| | 7/18 | 1506 | 10.1 | 76 | 5.7 |
| | 7/19 | 1706 | 11.8 | 300 | 3.0 |
| | 7/20 | 1505 | 7.9 | 8083 | 1.1 |
| | 7/21 | 1473 | 9.6 | 62 | 14.2 |
| | 7/22 | 1746 | 9.5 | 49 | 18.7 |
| | 平均 | 1600.3 | 8.8 | 1338 | 6.4 |
| X病院 | 8/28 | 1249.2 | 14.4 | 2 | 3256 |
| | 8/29 | 1386.3 | 17.7 | 55 | 17 |
| | 8/30 | 1815.1 | 23.2 | 3 | 5038 |
| | 8/31 | 1483.4 | 8.0 | 28 | 26 |
| | 9/1 | 1507.4 | 39.4 | 2 | 60 |
| | 9/2 | 1274.7 | 6.3 | 78 | 111 |
| | 9/3 | 1255.3 | 21.2 | 2 | 84 |
| | 平均 | 1424.5 | 18.6 | 24 | 1228 |
| 3病院 | 平均 | 1639.8 | 12.4 | 460 | 413 |

不検出の可塑剤について、表 2に示した3機関共通のLOD の20%を含有するものとして計算

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、口腔中でも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 1000 ppm 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、検出限界を下げた測定を行った。

(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碎する。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。粉碎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。

(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とと考えられた。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でも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えて仮定した摂取量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)としての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相関しないことから、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 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ 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こ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