

本試験法については、日本環境変異原学会、非変異・がん原性物質への対策研究会（NGCS研究会）に所属する産学公14機関の研究室間バリデーション・スタディーにより、検出感度が高いこと、研究室間再現性が良好であることなどが確認されている⁹⁾。また、操作が簡便でかつ経済的であるなど、汎用性や有用性の高い発がんプロモーション試験法として、公的な安全性評価試験への採用が期待されている。さらに、イニシエーションステージにおける細胞形質転換活性を評価する試験法も追加提案され¹⁰⁾、検出感度および研究室間再現性の評価が行われている。

本研究では、Bhas 42細胞を用いて、イニシエーションおよびプロモーションステージにおける細胞形質転換試験を実施し、AAおよびDHAの細胞形質転換活性について検討を行った。

B. 研究方法

1. 被験化学物質

Abietic acid (AA) : 関東化学(株)

Dehydro abietic acid (DHA) : 和光純薬工業(株)

2. 試薬

Dulbecco's modified Eagle's medium/F12 (DMEM/F12 培地) : GIBCO 社

牛胎児血清 (FBS) : Morgate 社

3-Methylcoranthrene (MCA) : 和光純薬工業(株)

12-*O*-Tetra-decanoyl-phorbol-13-acetate (TPA) : 和光純薬工業(株)

Crystal violet (CV) : 和光純薬工業(株)

ギムザ染色液 : シグマアルドリッチ(株)

3. 器具

クリーンベンチ NS-13BS(十慈フィールド(株))

CO₂インキュベーター(タバイエスペック(株))
コールターカウンター(ベックマンコールター(株))

96穴プレートリーダー(日本バイオラッド(株))

4. 細胞毒性試験

(1) イニシエーションステージにおける細胞毒性試験

DMEM/F12 培地に 5%FBS を添加した培地 (DF5F 培地) を用いて、Bhas42 細胞の 2×10^3 cells/mL 細胞浮遊液を調製し、1 ウェルあたり 2mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。細胞播種 1 日後に被験化学物質を添加した DF5F と培地交換し (1 濃度群あたり 3 ウェル)、4 日後に被験化学物質を添加していない DF5F 培地と交換した。7 日後に 3.7%ホルムアルデヒドで固定し、0.1%CV 染色液で染色した。CV を抽出し、570nm において吸光度測定を行った。

(2) プロモーションステージにおける細胞毒性試験

DF5F 培地を用いて、Bhas42 細胞の 1×10^4 cells/mL 細胞浮遊液を調製し、1 ウェルあたり 2mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。細胞播種 4 日後に被験化学物質を添加した DF5F と培地交換し (1 濃度群あたり 3 ウェル)、7 日後に 3.7%ホルムアルデヒドで固定し、0.1%CV 染色液で染色した。CV を抽出し、570nm において吸光度測定を行った。

(3) 相対的細胞生存率

溶媒対照群の吸光度測定値を 100%とし、被験化学物質の各濃度群の吸光度測定値の%を算出した。

5. 細胞形質転換試験

(1) イニシエーションステージにおける細胞形質転換試験

DF5F 培地を用いて、Bhas42 細胞の $2 \times$

10³cells/mL 細胞浮遊液を調製し、1 ウェルあたり 2mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。細胞播種 1 日後に被験化学物質を添加した DF5F と培地交換し (1 濃度群あたり 6 ウェル)、4 日、7 日、10 日、14 日後に被験化学物質を添加していない DF5F 培地と交換した。播種 21 日後にメタノールで固定し、5%ギムザ染色液で染色を行った。なお、陽性対照群には、MCA 1μg/mL 処理を行った。

(2) プロモーションステージにおける細胞形質転換試験

DF5F 培地を用いて、Bhas42 細胞の 1 × 10⁴cells/mL 細胞浮遊液を調製し、1 ウェルあたり 2mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。細胞播種 4 日、7 日、10 日後に被験化学物質を添加した DF5F と培地交換し (1 濃度群あたり 6 ウェル)、14 日後に被験化学物質を添加していない DF5F 培地と交換した。播種 21 日後にメタノールで固定し、5%ギムザ染色液で染色を行った。なお、陽性対照群には、TPA 50ng/mL 処理を行った。

(3) フォーカス判定

ギムザ染色により濃い紫色に染まった細胞集団について、実体顕微鏡を用いて細胞を観察し、(a)細胞は紡錘形をなして周囲の細胞とは

異なる細胞形態を示す(spindle-shaped)、(b)ランダムな配列で互いに交差している(criss-cross)、(c)積み重なりあって細胞が増殖している(piling-up)、(d)細胞質が塩基性(濃い紫色)に強く染まっている(basophilic)、(e)フォーカス部位の細胞数が 50 個以上である、これらの特徴を有するものを形質転換フォーカスとしてカウントした。

(4) 形質転換比活性

濃度依存的にフォーカス数が増大する 3 濃度以上の領域について、最小二乗法により求めた直線の傾きから、形質転換比活性を求めた。

C. 研究結果

1. イニシエーションステージにおける細胞毒性および形質転換活性

AA および DHA について、それぞれ 10~100 nmol/mL の濃度範囲で、イニシエーションステージにおける細胞毒性試験および形質転換試験を行った (図 2)。その結果、AA の細胞毒性 (相対的細胞生存率) は、100 nmol/mL では溶媒対照群にくらべて 87%の生存率であり、溶媒対照群に対して有意な減少が認められた。一方、DHA については、100 nmol/mL では 36%の生存率であり、イニシエーションステージにお

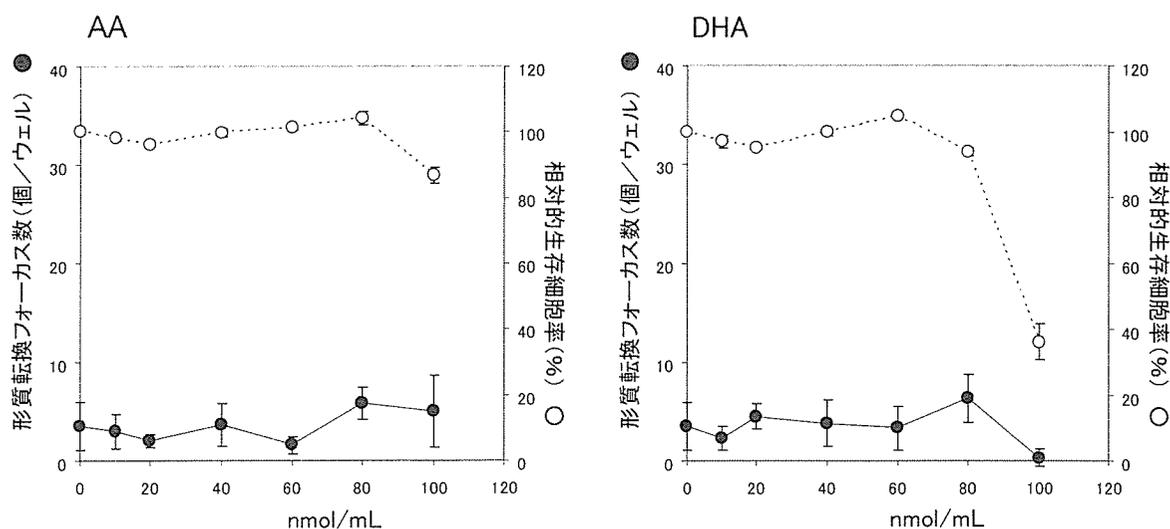


図 2 AA および DHA のイニシエーションステージにおける細胞毒性および形質転換活性

ける細胞毒性は、AA よりも DHA の方が強いことが明らかになった。

イニシエーションステージにおける細胞形質転換活性については、AA および DHA のいずれも、溶媒対照群の形質転換フォーカス数 (3.5 ± 2.4 個/ウェル) と比較して、有意な増大は認められなかった。なお、陽性対照群 (MCA 1 μg/mL) の形質転換フォーカス数は、32.5 ± 5.1 個/ウェルであった。

2. プロモーションステージにおける細胞毒性および形質転換活性

AA および DHA について、それぞれ 10~100 nmol/mL の濃度範囲で、プロモーションステージにおける細胞毒性試験および形質転換試験を行った (図 3)。その結果、細胞毒性については、AA および DHA は、100 nmol/mL においても溶媒対照群と比較して有意な細胞数の減少は認められなかった。

プロモーションステージにおける細胞形質転換活性については、AA および DHA のいずれにおいても、20 nmol/mL (AA は 6.05 μg/mL、DHA は 6.01 μg/mL) から、溶媒対照群の形質転換フォーカス数 (2.3 ± 1.4 個/ウェル) と比較して有意な増大が認められた。AA の形質転換

フォーカス数の最大値は、60nmol/mL において 12.8 ± 1.4 個/ウェルであり、溶媒対照群の形質転換フォーカス数の 5.6 倍であった。DHA については、形質転換フォーカス数の最大値は、40 nmol/mL において 15.8 ± 3.2 個/ウェルであり、溶媒対照群の 6.9 倍であった。なお、陽性対照群 (TPA 50 ng/mL (=0.081 nmol/mL)) の形質転換フォーカス数は、15.3 ± 4.9 個/ウェルであった。

AA および DHA のプロモーションステージにおける細胞形質転換活性について、それぞれ 1nmol/mL あたりの形質転換フォーカス数 (形質転換比活性) を算出した。その結果、AA では、0、10、20、40 および 60 nmol/mL の 5 濃度範囲において、最小二乗法により相関係数 0.973 の回帰式が得られ、その傾きから算出された形質転換比活性は 0.18 個/nmol/mL であった。DHA については、0、10、20 および 40 nmol/mL の 4 濃度範囲において、最小二乗法により相関係数 0.969 の回帰式が得られ、形質転換比活性は 0.33 個/nmol/mL と算出された。したがって、プロモーションステージにおける DHA の形質転換比活性は、AA の約 2 倍であることが明らかになった (図 4)。

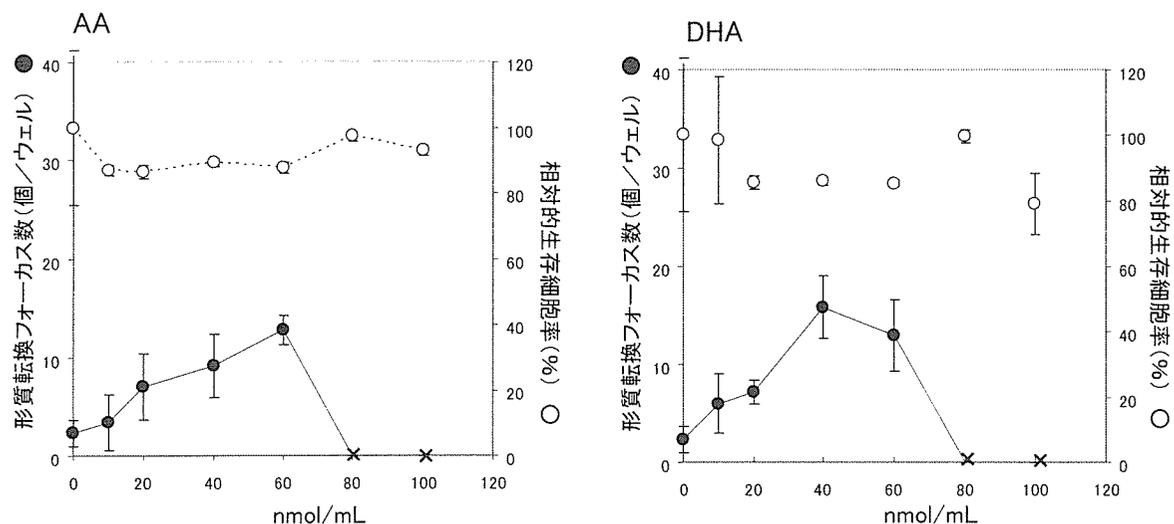


図 3 AA および DHA のプロモーションステージにおける細胞毒性および形質転換活性
× ; 細胞が全て死滅

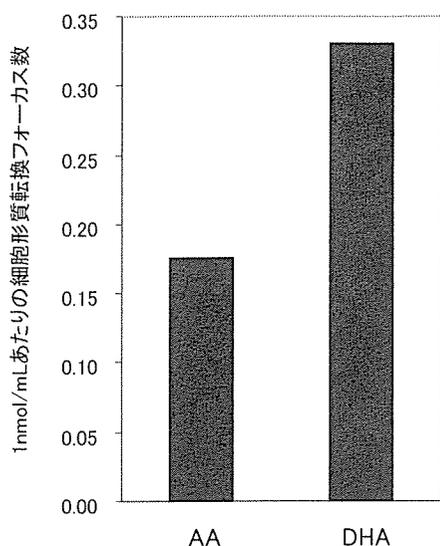


図4 AAおよびDHAのプロモーションステージにおける細胞形質転換比活性

D. 考察

尾崎らの報告から、レックアッセイを用いた場合のAAおよびDHAの遺伝毒性は、DHA>AAであることを読み取ることができる⁵⁾。AAおよびDHAの遺伝毒性に関するその他の報告については、マウスリンフォーマ試験(L5178Y(TK+/TK-)代謝活性化なし)では、AAは20-71 µg/mLで陽性⁶⁾、またAmes試験ではAAおよびDHAともに陰性の報告がある⁷⁾。

また、平成16年6月に薬事・食品衛生審議会添加物部会で公表された「既存添加物の安全性見直しに関する調査研究(平成15年度調査)」の報告書¹¹⁾には、アビエチン酸を主成分としガムベースとして用いられている「ロジン」すなわちロジンの安全性試験結果が示されている。遺伝毒性試験としてサルモネラ菌株を用いたAmes試験(最高用量5000 µg/plate)¹²⁾、チャイニーズ・ハムスター由来のCHL/IU細胞を用いた染色体異常試験(最高用量5000 mg/mL)¹³⁾およびマウス小核試験(最高用量2000 mg/kg)¹³⁾の結果はいずれも陰性であり、ロジンの遺伝毒性は陰性であると結論されている。

今回のBhas42細胞を用いたイニシエーショ

ンステージにおける形質転換試験でも、AAおよびDHAは陰性であり、AAおよびDHAの遺伝毒性は陰性である可能性が示唆された。

一方、Bhas42細胞を用いたプロモーションステージにおける形質転換試験では、AAおよびDHAともに濃度依存的な形質転換フォーカスの増大が認められた。本試験法については、既知の発がん物質および発がんプロモーターを被験化学物質とした場合に、高頻度かつ高感度に形質転換フォーカスを検出できることが確認されている^{8, 9)}。したがって、AAおよびDHAがプロモーションステージにおいてBhas42細胞の形質転換活性を有するという今回の結果は、AAおよびDHAが発がんプロモーターである可能性を示唆するものである。ただし、プロモーション活性の強さについては、DHAと典型的な発がんプロモーターであるTPAの形質転換活性とを比較した結果、およそ15個/ウェルの形質転換フォーカスを形成する濃度は、DHAは40 nmol/mL、TPAは0.081 nmol/mLであった。それらの濃度から、DHAの形質転換活性はTPAのおよそ1/500であると考えられた。インビトロの試験結果から、ヒトでのリスクを推測することはきわめて困難である。しかしながら、試みとして、AAおよびDHAのBhas42細胞における形質転換試験結果および既報のデータをもとに、AAおよびDHAについてのヒトでの発がんプロモーションリスクの推測を行った。

尾崎らの報告では、紙製品中のAAおよびDHAの材質含有量、さらには食品擬似溶媒や乾燥食品の擬似体とされるTenax TAへの溶出量から概算されたAAおよびDHAの最大1日摂取量は、0.016 mg/kg/day¹¹⁾である。摂取されたAAおよびDHAが100%吸収され、全細胞での暴露濃度が均一であると仮定すると、各細胞での濃度は0.016 µg/mL (=0.053 nmol/mL)となる。

この濃度は、AAおよびDHAによりBhas42

細胞の形質転換活性が認められた最も低い濃度、すなわち 20 nmol/mL のおよそ 1/380 に相当する。したがって、この概算結果からは、紙製品から食品に移行する AA および DHA によって引き起こされる発がんプロモーションリスクは、直ちに問題となるものではないと推測された。

E. 結論

AA および DHA は、Bhas42 細胞を用いた細胞形質転換試験において、プロモーション活性を有することが明らかになった。

ただし、プロモーション活性の強さは、典型的な発がんプロモーターである TPA の 1/500 程度であった。また、尾崎らによって概算された AA および DHA の最大 1 日摂取量¹⁴⁾から細胞暴露濃度として仮定した濃度 (0.016 µg/mL=0.053 nmol/mL) は、AA および DHA により形質転換フォーカスが形成され始める濃度 (20 nmol/mL) のおよそ 1/380 であることなどから、紙製品から食品に移行する AA および DHA によって引き起こされる発がんプロモーションのリスクは直ちに問題となるものではないと推測された。

しかしながら、化合物の特性により、組織特異的な局在もしくは蓄積などが生じた場合、暴露濃度およびその発がんプロモーションリスクは格段に高くなることも考えられることから、今後、実験動物を用いたがん原性試験等により、AA および DHA の安全性評価が行われることが望まれる。

F. 文献

- 1) Liss S.N, Bicho P.A, Saddler J.N, Can. J. Microbiol., 75, 599-611 (1997).
- 2) Volkman J.K, Holdsworth, D.G, Richardson D.E, J. Chromatogr. 643, 209-219 (1993).
- 3) Wang Z, Chen T, Gao Y, Breuil C, Hiratsuka Y, Appl. Environ. Microbiol., 61, 222-225 (1995).
- 4) Zanella E, Bulletin of Environ. Toxicol. Chem., 30, 133-140 (1980).
- 5) Ozaki A, Yamaguchi Y, Fujita T, Kuroda K., Endo G, Food Additives and Contaminants, 22, 1053-1060 (2005).
- 6) Short-term test program sponsored by the division of cancer biology, National Cancer Institute, Dr. Shen Yang, Project Officer, p.Y84.
- 7) Nestmann E.R, Lee E.G, Mueller J.C, Douglas G.R, Environ. Mutagen, 1, 361-369 (1979).
- 8) Ohmori K, Sasaki K, Asada S, Tanaka N, Umeda M, Mutat. Res., 557, 191-202 (2004).
- 9) Ohmori K, Umeda M, Tanaka N, Takagi H, Yoshimura I, Sasaki K, Asasda S, Sakai A, Araki H, Asakura M, Baba H, Fushiwaki Y, Hamada S, Kitou N, Nakamura T, Nakamura Y, Oishi H, Sasaki S, Shimada S, Tsuchiya T, Uno Y, Washizuka M, Yajima S, Yamamoto Y, Yamamura E, Yatsushiro T., Altern. Lab. Anim. 33, 619-639 (2005).
- 10) Asada S, Sasaki K, Tanaka N, Takeda K, Hayashi M, Umeda M., Mutat Res. 588, 7-21 (2005).
- 11) 井上達、菅野純、棚元憲一、長尾美奈子、林真、広瀬雅雄、米谷民雄、三森国敏、厚生労働省、薬事・食品衛生審議会添加物部会、調査研究報告書、既存添加物の安全性見直しに関する調査研究（平成 15 年度調査）、平成 16 年 6 月
- 12) 宮部正樹、平成 9 年度食品添加物基準作成等の試験検査、名古屋市衛生研究所
- 13) 栗田年代、平成 9 年度食品添加物基準作成等の試験検査、財団法人残留農薬研究所
- 14) Ozaki A, Ooshima T, Mori Y, Food Addit. Contam.,23, 854-860 (2006).

G. 健康危機情報

なし

H. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 菅野慎二, 河村葉子, 六鹿元雄, 棚元憲一: ラップフィルムおよびキャップシーリング中のエポキシ化大豆油およびエポキシ化亜麻仁油の分析, 食品衛生学雑誌, 47, 89-94 (2006)
- 2) 菅野慎二, 河村葉子, 六鹿元雄, 棚元憲一: 瓶詰キャップシーリング中のエポキシ化大豆油の調査, 食品衛生学雑誌, 47, 196-199 (2006)
- 3) 河村葉子, 菅野慎二, 六鹿元雄, 棚元憲一: 瓶詰食品中のエポキシ化大豆油の分析, 食品衛生学雑誌, 47, 243-248 (2006)
- 4) Ohno H., Kawamura Y.: Analysis of vinylidene chloride and 1-chloro-butane in foods packaged with polyvinylidene chloride casing films by headspace gaschromatography/mass spectrometry (GC/MS), Food Additives and Contaminants, 23, 839-844 (2006)
- 5) Ozaki A., Ooshima T., Mori Y.: Migration of dehydroabietic acid and abietic acid from paper and paperboard food packaging into food-simulating solvents and Tenax TA, Food Additives and Contaminants, 23, 854-860 (2006)
- 6) 安野哲子, 六鹿元雄, 金子令子, 羽石奈穂子, 中里光男, 伊藤弘一, 河村葉子: 食品

用器具・容器包装及び玩具の溶出試験におけるヒ素の分析, 東京都健康安全研究センター研究年報, 58 (2007) 投稿中

- 7) 六鹿元雄, 河村葉子, 棚元憲一: 瓶詰食品キャップシーリング中のセミカルバジドの分析, 日本食品化学学会誌, 14 (2007) 投稿中

2. 学会発表

- 1) 六鹿元雄, 李演揆, 河村葉子, 棚元憲一: 紙中のアゾ色素および芳香族第一級アミン類の分析, 日本食品衛生学会第 92 回学術講演会 (2006.10)
- 2) 大野浩之, 河村葉子: ABS 樹脂製食品用器具及び玩具中のアクリロニトリル, 1,3-ブタジエン及びそれらの関連化合物の分析, 日本薬学会第 127 年会 (2007.3)
- 3) 大森清美, 河村葉子: 紙製品に含まれるアビエチン酸類の発がんプロモーション活性に関する研究, 日本食品衛生学会第 93 回学術講演会 (2007.5)
- 4) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子, 棚元憲一: 瓶詰食品のセミカルバジド, 日本食品化学学会第 13 回学術大会 (2007.6)
- 5) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 器具・容器包装及び玩具における過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量の比較検討, 日本食品衛生学会第 94 回学術講演会 (2007.10)

I. 知的財産権の出願・登録状況

なし

乳幼児用玩具の規格基準に関する研究

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
研究協力者 篠原 恒久 (財)日本文化用品安全試験所

研究要旨

我が国の乳幼児用玩具の規格基準は厚生労働省告示第370号（昭和34年）「食品、添加物等の規格基準 第4 おもちゃ」に定められている。これらの規格基準は設定されてからすでに数十年を経過しており、素材、玩具の種類、規格内容などで玩具の実態とは合致しないところが見られる。また、器具・容器包装の規格基準や海外の規格基準などとの整合性を図ることも必要である。今年度は規格に関連して検討が必要と考えられるホルムアルデヒド、過マンガン酸カリウム消費量、全有機炭素量の試験を行った。

ホルムアルデヒドは、欧州標準規格EN 71-9においてプラスチック、繊維、紙、木、革、液体などの玩具に対して規格が定められているが、食品衛生法の玩具規格ではいずれの規格も定められていない。繊維製玩具について家庭用品の規制に従って溶出試験を行ったところ、ホルムアルデヒドの溶出はほとんど認められなかった。しかし、繊維製玩具は食品衛生法の指定玩具にも家庭用品法の規制の対象にもなっておらず検討が必要である。

木製玩具のホルムアルデヒドについて溶出法と揮散法により試験を行ったところ、いずれの方法でも半数以上の玩具からホルムアルデヒドが検出された。食品衛生法の器具・容器包装の規格やEN71の規格を超えるものもみられたことから、何らかの規制が必要と考えられた。溶出法と揮散法では両者の測定値に相関がみられたが、ボード製品では溶出法でのみ高い測定値を示したものもあった。いずれの方法が適当であるかさらに検討する必要がある。

玩具から溶出する有機物の総量規制として過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量を比較検討した。両者ともポリ塩化ビニル製の塗装玩具で高く、次いで無塗装玩具であり、ポリエチレン製玩具では低かった。これらの測定値は $10\mu\text{g/ml}$ 以下で分布しており、両者に相関がみられた。過マンガン酸カリウム消費量は測定対象物質が明確ではなく試験が煩雑であるが、全有機炭素量は化学物質中の炭素量を測定しており、試験法が簡便で測定精度もよい。以上のことから、玩具から溶出する有機物の総量規制を、過マンガン酸カリウム消費量から全有機炭素量に変更することが適当と考えられた。

欧州標準規格EN71では玩具に関わる多数の化学物質の規制が盛り込まれており、我が国の玩具の規格基準についてさらに検討を深める必要がある。

研究協力者

津田 博、山口 隆司、中田 誠、市川 克己
(社) 日本玩具協会

小瀬 達男、渡辺 一成、岡田 広毅
(財) 化学技術戦略推進機構

六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

我が国の乳幼児用玩具の規格基準は厚生労働省告示第370号(昭和34年)「食品、添加物等の規格基準 第4 おもちゃ」に定められている。これらの規格基準は設定されてからすでに数十年を経過している。そのため、新しい素材や種類など、現在の玩具の実態とは合致していないところも見られる。また、海外の規格基準や器具・容器包装の規格基準などとの整合性の検討も必要である。

ホルムアルデヒドは、2005年欧州標準規格EN 71-9において玩具に対する新しい規格が定められた¹⁾。また、我が国においても、同年の国民生活センターの報告において、木製玩具からホルムアルデヒドや揮発性物質が揮散するものがあると指摘されている²⁾。ホルムアルデヒドの規格は、ホルムアルデヒドを原料とする合成樹脂製器具・容器包装、ゴム製器具・容器包装及び金属缶で設定されているが、玩具では設定されていない。

また、合成樹脂製玩具から溶出する有機物の総量試験として、現行規格では過マンガン酸カリウム消費量が定められているが、有機物の総量として適当であるか疑問が出されている。2005年の水道法の改正に伴い、水道法では有機物の総量規制を過マンガン酸カリウム消費量から全有機炭素量に切り替えた。

そこで、今年度は、規格の検討が必要と考えられるホルムアルデヒド、過マンガン酸カリウム消費量、全有機炭素量について試験を行い、

我が国の玩具の実態を調査するとともに、試験法や規格への適合性についても検討を行った。

B. 研究方法

1. ホルムアルデヒド

1) 試料

布製玩具(ぬいぐるみ): 25検体

木製玩具: 23検体

東京都内の玩具店、デパート及び百円ショップ等から購入または(社)日本玩具協会から供試されたもの、並びに(財)化学技術戦略推進機構に玩具安全検査申請があった玩具。

2) 試薬

ホルムアルデヒド、酢酸アンモニウム、酢酸、アセチルアセトン、ジメドン、エタノール: 和光純薬工業(株)製

アセチルアセトン試液: 酢酸アンモニウム150gに適量の精製水を加えて溶かし、氷酢酸3ml及びアセチルアセトン2mlを加え、精製水を加えて1,000mlとする。用時調製。

ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン: 東京化成工業(株)製

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン・塩酸塩: 東京化成工業(株)製

0.1%2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試液: 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン・塩酸塩0.1gを1mol/L硫酸に加えて溶解後100mlとした。

ホルムアルデヒド標準溶液(木製品): ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンをアセトニトリルに溶解し、ホルムアルデヒドとして1000 μ g/mlとなるよう標準原液を調製し、アセトニトリルで希釈して0.01~10 μ g/mlの標準溶液を調製した。

3) 器具および装置

紫外可視分光光度計 UV-2500PC 島津製作

所製

テドラーバッグ：20L容、フッ化ビニル製
一エルサイエンス(株)製

アルデヒドサンプラー：XpoSure Waters製

高速液体クロマトグラフ：デガッサ DGU-14A、ポンプ LC10ADvp、カラム恒温槽 CT0-10ACvp、検出器 SPD-10AV、オートサンプラー SIL-10ADvp、システムコントローラ SCL-10Avp 以上島津製作所製。

前処理用カートリッジ：TOYOPAK IC-SPm
東ソー製

5) 高速液体クロマトグラフ測定条件

カラム：TSKgel ODS-80Ts(4.6mm i. d. ×250mm) 東ソー製、カラム温度：50℃、

移動相：水-アセトニトリル(65:55)を15分間保持後、5:95まで5分間で直線グラデュエント、その後5分間保持

流速：1.0ml、注入量：20μL、

検出器波長：360nm

6) 試験法

① ぬいぐるみのホルムアルデヒド

昭和49年厚生省令第34号に従った。ぬいぐるみで身体と接触する繊維の部分を細かく切ったものを試料とし、その2.50gを200mlの共せんフラスコに正確に量り採り、精製水100mlを正確に加えた後、密せんし、40℃の水浴中で時々振り混ぜながら1時間抽出した。次に、この液をガラスろ過器(細孔記号G2)を用いて温時ろ過し、これを試験溶液とした。

試験溶液及びホルムアルデヒド標準溶液を正確に5.0mlずつ採り、それぞれにアセチルアセトン試液5.0mlを加えて振り混ぜた後、40℃の水浴中で30分間加温し、30分間放置した。それぞれの溶液について、精製水5.0mlにアセチルアセトン試液5.0mlを加えて同様に操作したものを対照として、層長1cmで412~415nmにおける吸収の極大波長で試験溶液に係る吸光

度を測定した。また、別に試験溶液5.0mlを採り、アセチルアセトン試液の代わりに精製水5.0mlを用いて同様に操作しブランクとした。

② 木製品のホルムアルデヒド(溶出法)

試料の表面積1cm²あたり2mlの水を加え40℃30分間加温して溶出液を得た。得られた溶出液20mlを分液ロートにとり、0.1%2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試液2mlを加え約5分間振とうした。この溶液にジクロロメタンを5ml加え約5分間振とう後、ジクロロメタン層を分取した。さらに水層にジクロロメタン5mlを加え再度抽出し、この操作を2回繰り返した。ロートに少量の脱脂綿を詰め、ジクロロメタンで湿らせたものに得られたジクロロメタン抽出液を通し、得られたろ液を正確に20mlとした。このろ液2mlを試験管に採取し、窒素ガスを用いて蒸発乾固させ、残さにアセトニトリル約1mlを加え溶解した。あらかじめアセトニトリル4mlでコンディショニングした前処理用カートリッジにこの溶液を通し、その後アセトニトリル約3mlで洗浄した。通過液と洗液を合わせて正確に4mlとしたものを試験溶液とし、高速液体クロマトグラフで測定した。

③ 木製品のホルムアルデヒド(揮散法)

試料とアルデヒドサンプラーをテドラーバッグに入れ密栓した後、純窒素を入れ室温に24時間放置した。放置後、アルデヒドサンプラーを取り出し、アセトニトリル5mlで溶出させた試験溶液を高速液体クロマトグラフにより測定した。

2. 過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素量の測定

1) 試料

平成18年9月13日から11月1日に、(社)日本玩具協会の業界規格である玩具安全基準(S T基準 2002)に基づく検査依頼を受けた、

過マンガン酸カリウム消費量の検査を必要とする下記のおもちゃ88検体について、過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量を測定した。

- ①ポリ塩化ビニルを主体とする材料含有おもちゃ（塗装）49検体
- ②ポリ塩化ビニルを主体とする材料含有おもちゃ（無塗装）25検体
- ③ポチリエレンを主体とする材料含有おもちゃ 14 検体

2) 試験溶液の調製

食品衛生法・食品、添加物等の規格基準、第4おもちゃ又はその原材料の規格、5(1)に基づき下記の通り調製した。

試料を水でよく洗い、その表面積1cm²につき2mlの割合の40℃の水に試料を浸漬して時計皿で覆い、40℃に保ちながら時々かき混ぜて30分間放置したものを試験溶液とした。この試験溶液について過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量を測定した。

3) 過マンガン酸カリウム消費量の測定

食品衛生法・食品、添加物等の規格基準、第4おもちゃ又はその原材料の規格、4(2)1. に準じて下記の方法で測定した。

過マンガン酸カリウムで煮沸し、水洗いした三角フラスコに試験溶液100mlを採り、硫酸（1→3）5mlを加え、更に0.002mol/l過マンガン酸カリウム溶液10mlを加え、加熱して5分間煮沸する。加熱をやめ直ちに0.005mol/lシュウ酸ナトリウム溶液10mlを加えて脱色した後、0.002mol/l過マンガン酸カリウム溶液で微紅色が消えずに残るまで滴定する。別に同様な方法で空試験を行い、次式により、過マンガン酸カリウム消費量を求めた。

$$\text{過マンガン酸カリウム消費量} (\mu\text{g/ml}) = (a - b) 0.316 \times f \times 1,000/100$$

a : 本試験の0.002mol/l過マンガン酸カリ

ウム溶液の滴定量 (ml)

b : 空試験の0.002mol/l過マンガン酸カリウム溶液の滴定量 (ml)

f : 0.002mol/l過マンガン酸カリウム溶液のファクター

なお、溶出に用いた水（純水）について5回繰り返し過マンガン酸カリウム消費量を測定し、その平均値を空試験値とするとともに、標準偏差の10倍である0.5μg/mlを定量下限とした。

4) 全有機炭素量の測定

島津製作所製の全有機炭素量計TOC-Vを用いて測定し、下記の空試験値を差し引いて溶出量とした。

測定方式：680℃燃焼触媒酸化/非分散形赤外線ガス分析法、キャリアガス：高純度空気、キャリアガス流量：150mL/min、検出限界：0.004μg/ml。

溶出に用いた水（純水）について6回繰り返し全有機炭素量を測定し、その平均値0.5を空試験値とするとともに、標準偏差の10倍である0.5μg/mlを定量下限とした。

C. 試験結果及び考察

1. ホルムアルデヒド

1) ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドは、消毒剤、接着剤、塗料、防腐剤、合成樹脂の原料、繊維の加工など広範囲に使用される化学物質である。経気吸収や皮膚接触により炎症を起こし、発がん性も報告されている。IARCではグループ2A(人に対しておそらく発がん性がある)に分類されている。しかし、経口毒性についてはそれほど強くはなく、天然においてもしいたけなどのきのこ類、リンゴなどの果実類、タラなど多くの食品に数～数十ppm含有される。

水道水質基準においては、耐容一日摂取量

(TDI)を0.015mg/kg/dayとし、それをもとに水質基準値0.08mg/Lを設定している。また、繊維製品については、繊維の加工に使用されると皮膚接触により障害が生じることから、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(家庭用品法、昭和49年厚生省令第34号)により規制されている。ホルムアルデヒドの溶出量として、アセチルアセトン法で吸光度差0.05以下(ホルムアルデヒドとして溶出液あたりおよそ0.4ppm³⁾、繊維あたりおよそ16 μ g/g)と規定されている。

また、ホルムアルデヒドはシックハウス症候群の原因物質の一つであることから、室内空気においては厚生労働省の指針値として0.08ppm以下が示されている。

食品衛生法の器具・容器包装の規格基準では、ホルムアルデヒドを原料とするメラミン樹脂、フェノール樹脂等、ゴム製器具・容器包装及び金属缶で、ホルムアルデヒドを溶出してはならない(およそ4 μ g/ml以下)と定められている。玩具については、ゴム製おしゃぶりがゴム製ほ乳器具に準じて溶出してはならないとされているが、それ以外の玩具については規制されていない。

一方、2005年に設定された欧州標準規格EN 71-9では玩具中の多数の化学物質が規制されている。プラスチック製玩具については、モノマーであるホルムアルデヒドの移行量が2.5mg/l以下、革製玩具や玩具に含有される液体については防腐剤であるホルムアルデヒド含有量が0.05%以下となっている。さらに、ホルムアルデヒドについては特別な項目を設けて、以下の含有量を規定している。

①3才未満の玩具の繊維材料 30 mg/kg以下

②3才未満の玩具の紙材料 30 mg/kg以下

③3才未満の玩具の樹脂接着木材材料 80 mg/kg以下

そこで、我が国の繊維製玩具及び木製玩具についてホルムアルデヒドの調査を行った。

2) 繊維製玩具中のホルムアルデヒド

繊維製玩具としてぬいぐるみ25検体についてホルムアルデヒドの試験を行った。試験法は家庭用品法の繊維製品に従い、繊維部分を切り取り、水を用いて40°Cで1時間振り混ぜながら抽出し、吸光度法であるアセチルアセトン法により測定した。

その結果を表1に示す。25検体中24検体は吸光度差0.01以下であり、ホルムアルデヒドの溶出は認められなかった(定量限界：繊維あたり4 μ g/g)。動物ぬいぐるみ1検体で吸光度差0.02、ホルムアルデヒドとして6 μ g/g検出されたのみである。

この値は家庭用品規制の乳幼児用繊維製品の規制である吸光度差0.05(20 μ g/g相当)やEN 71-9の繊維材料の限度値30 mg/kg(30 μ g/g)と比較して十分に低く、安全性に問題はないと考えられた。

また、2006年に東京都が行った布製おもちゃの調査においても、60検体中59検体は基準以下であり、1検体で基準を超えていたが他の部品からの移染によるものであったことが報告されている⁴⁾。

これらのことから繊維製玩具のホルムアルデヒドについては、現状では特に問題はないと推測される。

一方、繊維製玩具としては布、タオル、ガーゼ、シール、フェルト等で作られた様々な乳幼児用玩具が市販されているが、現行の食品衛生法の「厚生労働大臣が定めるおもちゃ」には繊維類は記載されておらず、対象外となっている。また、家庭用品法の乳幼児用繊維製品の中にも玩具は含まれていない。そのため、何か問題が生じても他の玩具のように食品衛生法第6条または第16条により販売等を

表 1. 繊維製玩具におけるホルムアルデヒド溶出量

試料	S T マーク	吸光度 (A-A ₀)	溶出量 (μ g/ml)	繊維あたりの 溶出量(μ g/g)
No. 1	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 2	クッション	無	ND	ND
No. 3	クッション	無	ND	ND
No. 4	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 5	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 6	クリスマス飾り	無	ND	ND
No. 7	クリスマス飾り	無	ND	ND
No. 8	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 9	動物指人形	無	ND	ND
No. 10	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 11	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 12	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 13	動物ぬいぐるみ	有	ND	ND
No. 14	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 15	動物ぬいぐるみ	有	ND	ND
No. 16	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
No. 17	ハンドパペット	無	ND	ND
No. 18	動物ぬいぐるみ	有	ND	ND
No. 19	動物ぬいぐるみ	無	0.02	0.15 6
No. 20	動物ぬいぐるみ	有	ND	ND
No. 21	動物ぬいぐるみ	有	ND	ND
No. 22	動物ぬいぐるみ	有	ND	ND
No. 23	動物ぬいぐるみ	有	ND	ND
No. 24	動物ぬいぐるみ	有	ND	ND
No. 25	動物ぬいぐるみ	無	ND	ND
定量限界		0.01	0.1	4

禁止することができない可能性がある。

ホルムアルデヒドについては、(社)日本玩具協会の玩具安全基準 (STマーク) により、繊維製玩具中のホルムアルデヒドの自主規制が行われており、これにより安全性が担保されていると考えられる。しかし、業界の自主基準であるため、会員ではない輸入業者やアウトサイダーに対しては拘束力がない。また、ホルムアルデヒド以外の有害物が検出されても対応は困難である。

繊維製玩具についても、他の素材と同様に食品衛生法のおもちゃの規制の対象とし、何か問題が生じた場合、食品衛生法により直ちに販売等が禁止できるようにしておく必要がある。

3) 木製玩具中のホルムアルデヒド

木製玩具はつみきのほか、動物、乗り物、ままごと道具、パズルなど乳幼児用に広く使用されている。木製玩具においては、合板や繊維板 (ボード、木材チップを接着剤で固めたもの) などの製造に用いたり、玩具の組み立てに使用される接着剤、塗料、ワニスなどの塗装などに由来して、ホルムアルデヒドが残存する。2005年の国民生活センターの報告においても、木製玩具からホルムアルデヒドが検出されている²⁾。

ホルムアルデヒドは、経気吸収または皮膚接触の方が経口吸収よりも毒性が強い。そこで、壁紙等の建材では密閉された空間への揮散量の試験により規制されている。一方、繊維製品では皮膚接触による移行が問題となることから、水への溶出試験により規制されている。

木製玩具のホルムアルデヒドについては、空気中への揮散による経気暴露と、なめたり口にに入れることによる経口暴露の両方が考え

られる。そこで今回は、水への溶出量を測定する溶出法とバッグ内への揮散量を測定する揮散法の両者により試験を行った。

その結果を表2に示す。溶出法では溶出液中の濃度 ($\mu\text{g/ml}$) と単位面積あたりの溶出量 ($\mu\text{g/cm}^2$)、揮散法では検体1個当たりの揮散量 (μg)、面積あたりの揮散量 ($\mu\text{g/cm}^2$) 及び重量あたりの揮散量 ($\mu\text{g/g}$) で示した。また、試料の材質 (木、合板、繊維板の別)、接着剤の使用、塗装の状態、STマークの有無も示した。

溶出法では、23検体中14検体からホルムアルデヒドの溶出が確認された。最も高かったのは No. 1のトンネルで $18.59\mu\text{g/ml}$ 、次いで No. 5のだるまおとし $14.64\mu\text{g/ml}$ であり、そのあとNo. 7けん玉 $4.38\mu\text{g/ml}$ 、No. 9パズル $2.79\mu\text{g/ml}$ 、No. 20もじあそび $2.11\mu\text{g/ml}$ と続いた。

これらのホルムアルデヒドの発生原因として、No. 1は材質がボード材であることから、木材チップを接着剤などで板状に成形する際に使用した接着剤、No. 5及びNo. 7は塗装に由来すると推測された。また、これらはいずれもSTマークの無い玩具であった。

揮散法では23検体中16検体でホルムアルデヒドの揮散が確認された。最も揮散量が高いのは No. 5のだるまおとしで1個あたり $28.62\mu\text{g}$ 、単位面積あたり $310\mu\text{g/cm}^2$ であり、次に No. 7のけん玉で $27.83\mu\text{g}$ 、 $155\mu\text{g/cm}^2$ 、1個あたりではNo. 3パズルの $6.47\mu\text{g}$ 、No. 9パズルの $2.06\mu\text{g}$ であった。

STマークの無い10検体はすべてホルムアルデヒドの揮散が検出されたが、マークの有る13検体では6検体のみで、検出された場合でも濃度の高いものは少なかった。

単位面積あたりの溶出量と揮散量を比較すると、溶出量の方がはるかに高く、揮散量が

表2. 木製玩具におけるホルムアルデヒド溶出量

試料	材質	組立用 接着剤	塗装	ST マーク	溶出法		揮散法		
					溶出液濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	面積あたり 溶出量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	検体あたり 揮散量(μg)	面積あたり 揮散量(ng/cm^2)	重量あたり 揮散量(ng/g)
No.1	トシネル		一部	無	18.59	37.17	0.25	0.39	1.17
No.2	マラカス	有	全面	無	0.32	0.64	0.25	1.56	3.25
No.3	パズル		シール	無	1.14	2.28	6.47	3.57	18.5
No.4	コマ		一部	無	0.15	0.30	0.25	4.17	0.96
No.5	だるまおとし		全面	無	14.64	29.28	28.62	310	572.4
No.6	万華鏡	有	一部	無	0.04	0.08	0.85	9.44	42.5
No.7	けん玉		全面	無	4.38	8.76	27.83	155	678.8
No.8	インテリア		全面	無	ND	ND	0.06	0.38	1.46
No.9	パズル		一部	有	2.79	5.58	2.06	0.7	2.89
No.10	星	有	全面	有	ND	ND	ND	—	—
No.11	電車・レールセット		全面	有	ND	ND	ND	—	—
No.12	ボールたたき		全面	有	ND	ND	0.48	0.09	0.81
No.13	ボール落とし	有	全面	無	0.12	0.24	0.09	0.02	0.04
No.14	車落とし		全面	無	0.14	0.27	0.08	0.04	0.13
No.15	ままごと	有	全面	有	0.10	0.19	0.36	0.05	0.16
No.16	パズル		焼付印刷	有	ND	ND	ND	—	—
No.17	つみき	有	ニス+焼	有	ND	ND	ND	—	—
No.18	パズル		全面	有	0.02	0.04	0.10	0.03	0.12
No.19	ままごと	有	全面	有	0.95	1.9	0.13	0.04	0.13
No.20	もじあそび		一部	有	2.11	4.23	0.14	0.03	0.08
No.21	つみき		全面	有	ND	ND	ND	—	—
No.22	つみき	有	一部	有	ND	ND	ND	—	—
No.23	もじあそび		一部	有	ND	ND	ND	—	—
定量限界					0.02	0.04	0.05	—	—

高いNo. 5とNo. 7でも50～100倍の差がある。溶出法では水に浸漬するため、水溶性の高いホルムアルデヒドが移行しやすくなるとともに、水が玩具内部まで浸透することにより、内部に存在するホルムアルデヒドも溶出しやすくなると推定される。

とくにNo. 1は最も高い溶出量を示したが、揮散量はあまり高くはなかった。この製品の材質がボードであることから、木材チップを固めるのに用いた接着剤由来と推定されたが、水に浸漬することにより水が内部に容易に浸透し、内部の接着剤中のホルムアルデヒドが溶出し、高い溶出量を示したものと推測される。

今回の試験とほぼ同時期に、名古屋市衛生研究所の岩間⁹⁾も木製玩具類からのホルムアルデヒドの溶出試験を行い、その結果を報告している。水40℃ 1時間の溶出条件で42製品中30検体から検出され、最高はキューブパズル (No. 9と同等品) の $57 \mu\text{g/ml}$ 、だるま落とし (No. 5と同等品) の $43 \mu\text{g/ml}$ であった。今回の溶出法の結果と比べると、検出率は約2/3とほぼ同じであり、また溶出量がやや高いのは溶出時間が倍の1時間であるためと考えられ、両者はよく一致した結果を示している。

ホルムアルデヒドの溶出原因についても検討を行っており、合板やボードで高濃度溶出の頻度が高くこれらは接着剤に由来すると推定している。また、塗装の有無については、検出頻度では差が見られなかったが、同一玩具の部位別に比較すると、塗料の色により大きく異なる場合もあり、特に緑色で高いという結果を得ており、このことから、塗料もホルムアルデヒドの溶出に関係していると判断している。また、塗装した試料ではしばしば表層部よりも中心部の方が高濃度であったが、これは塗料が固化したあと、表面のホル

ムアルデヒドは揮散したが、内部は塗膜で揮散が妨げられ、そのまま残存したためと推測している。

このように、木製玩具では合板やチップボードの接着剤または塗装に由来してホルムアルデヒドが高頻度に検出され、かなり高濃度の場合もあることが示された。

木製玩具のホルムアルデヒドの溶出量については、ホルムアルデヒドを原料とする合成樹脂製器具・容器包装のホルムアルデヒドの規格値 ($4 \mu\text{g/ml}$ 相当以下) を超えているものがNo. 1、No. 5及びNo. 7の3検体ある。また、水質基準の $0.08 \mu\text{g/ml}$ を超えているものは約半数の12検体に上る。しかも、最高値は $18.59 \mu\text{g/ml}$ とかなり高い。

一方、欧州規格EN 71では、木製玩具のホルムアルデヒドについては揮散量で 80mg/kg と規定している。試験法がやや異なるためそのまま比較はできないが、No. 5及びNo. 7はこの規格値を7倍ないし8倍超えている。

このように我が国の木製玩具の中には、ホルムアルデヒドの溶出量や揮散量の高いものが存在することから、ホルムアルデヒドの規制を検討するべきであると考えられる。

4) ホルムアルデヒドの試験法

木製玩具における溶出法と揮散法の試験結果を比較すると、ホルムアルデヒドの検出の有無はかなりよく一致していた。14検体は両方で検出され、7検体は両者とも検出されなかった。2検体のみが溶出法では検出されず、揮散法のみで検出されたが、揮散法の方が検出感度が高いことが一因と考えられた。

また、単位面積あたりの溶出量と揮散量は図1のようになり、相関係数(r)0.57で相関がみられた。さらに ボード材由来のNo. 1を除くと相関係数 0.95となり、極めて良い相関を示した。

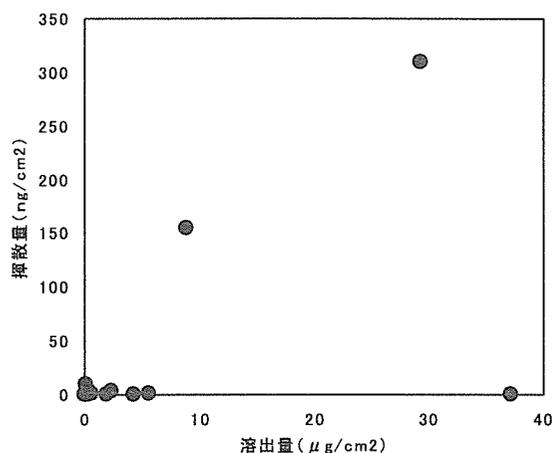


図1. 木製玩具からのホルムアルデヒドの溶出量と揮散量の相関

玩具中のホルムアルデヒドの安全性を考えるにあたって、口に入れたり接触することによる暴露を問題にするのか、空气中に揮散したものの経気吸収を問題にするのかにより、自ずと試験法は異なってくる。食品衛生法で規制する場合には主に前者の観点であることから、溶出法の方が適当と考えられる。しかも、溶出法では接着剤由来のホルムアルデヒドを高感度に検出する。また、揮散法で一個あたりの揮散量が高い検体は、いずれも溶出法においても高い溶出量を示している。

なお、EN 71-9では、繊維製品及び紙製品には水による溶出法、木製品には揮散法であるフラスコ法を規定している。

以上のことから、繊維製玩具については家庭用品法と同じ溶出法が適当と考えられる。また、木製玩具についても食品衛生法で規制するならば溶出法が適当と考えられるが、EN 71との整合性などもあり、さらに検討が必要である。

2. 過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素量

1) 有機物溶出量の総量規制

我が国の玩具の規格の1つとして、玩具からの溶出液中の有機物の総量規制のために、過マンガン酸カリウム消費量の試験が採用されている。過マンガン酸カリウム消費量の規格値は、玩具を構成するポリ塩化ビニルを主体とする材料に対しては（塩化ビニル樹脂塗料を含む） $50 \mu\text{g/ml}$ であり、ポリエチレンを主体とする材料に対しては $10 \mu\text{g/ml}$ である。

過マンガン酸カリウム消費量は過マンガン酸カリウムにより酸化される物質を測定対象としており、その酸化に必要な過マンガン酸カリウム量で表されている。化合物によって過マンガン酸カリウムによる酸化力が異なるため、有機物量には必ずしも一致していない。

このため、水道法では2003年5月厚生労働省令第101号で、水道水中の有機物を測定する方法として、過マンガン酸カリウム消費量に代わり全有機炭素量（TOC）が採用された。

全有機炭素量の試験は、有機物を酸化分解して二酸化炭素として測定することから、測定値が含有炭素量と相関し、有機化合物の総量規制の指標値としてより適当であると言われている。

そこで本研究では、玩具を水で溶出した試験溶液について、過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量を測定し、現在流通する玩具におけるこれらの測定値の実態を調べるとともに、両者の相関や試験法の操作性、精度等を比較検討した。

2) 測定結果

ポリ塩化ビニルを主体とする玩具のうち塗装玩具49検体の溶出試験における過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量の測定結果

表3. ポリ塩化ビニル製玩具(塗装)の過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素量

No.	玩具の種類	測定部位	材質の色	過マンガン酸 カリウム消費 量(μ g/ml)	全有機炭素 量(μ g/ml)	全有機炭素量/ 過マンガン酸カ リウム消費量
1	車両	サトミラー	黒	ND	0.73	—
2	ポーチ	本体	黒透明	2.06	2.08	1.01
3	財布	本体	無色透明	2.58	1.48	0.57
4	バッグ	本体	無色透明	4.64	1.69	0.36
5	ポシェット	本体	無色透明	3.44	1.62	0.47
6	車両	ボディ	無色透明	ND	0.7	—
7	ゲーム	マット	無色透明	3.61	1.54	0.43
8	ポーチ	本体	無色透明	2.58	1.66	0.64
9	バッグ	本体	無色透明	1.21	3.93	3.25
10	人形	本体	黄	6.02	2.44	0.41
11	人形	本体	黄	4.84	6.32	1.31
12	人形	本体	白	3.61	4.19	1.16
13	人形	本体	肌	2.41	2.17	0.90
14	フィギュア	本体	赤	1.89	3.3	1.75
15	フィギュア	本体	薄オレンジ	0.86	2.85	3.31
16	フィギュア	本体	薄茶	2.75	5.07	1.84
17	フィギュア	本体	薄灰緑	2.75	4.28	1.56
18	フィギュア	本体	クリーム	1.2	0.73	0.61
19	フィギュア	本体	クリーム	2.92	4.93	1.69
20	フィギュア	本体	黒	1.21	1.68	1.39
21	フィギュア	本体	黒	1.21	2.9	2.40
22	フィギュア	本体	白	0.52	1.64	3.15
23	フィギュア	本体	白	1.72	3.4	1.98
24	人形	ブーツ	白	0.86	0.96	1.12
25	フィギュア	本体	白	5.51	4.8	0.87
26	フィギュア	本体	白	3.27	4.62	1.41
27	フィギュア	本体	白	0.69	2.25	3.26
28	フィギュア	本体	白	0.69	1.05	1.52
29	フィギュア	本体	白	1.38	3.15	2.28
30	フィギュア	本体	濃灰	3.96	5.47	1.38
31	フィギュア	本体	肌	1.89	3.81	2.02
32	フィギュア	本体	肌	2.41	3.1	1.29
33	フィギュア	本体	肌	5.88	6.28	1.07
34	フィギュア	本体	肌	4.84	5.94	1.23
35	フィギュア	本体 (硬質)	肌	0.86	1.65	1.92
36	フィギュア	本体	肌	3.8	6.22	1.64
37	フィギュア	本体	肌	2.59	4.87	1.88
38	フィギュア	本体	肌	4.15	7.18	1.73
39	フィギュア	本体	ピンク	2.92	5.9	2.02
40	フィギュア	本体	無色透明	1.89	2.63	1.39
41	フィギュア	本体	無色透明	1.89	4.27	2.26
42	フィギュア	本体	無色透明	2.24	3.69	1.65
43	フィギュア	本体	無色透明	7.23	7.41	1.02
44	フィギュア	本体	無色透明	0.86	0.79	0.92
45	フィギュア	本体	無色透明	4.32	5.17	1.20
46	フィギュア	本体	無色透明	3.29	3.96	1.20
47	フィギュア	本体	無色透明	1.04	2.28	2.19
48	フィギュア	本体	無色透明	4.49	7.49	1.67
49	フィギュア	本体	無色透明	3.29	5.63	1.71

定量限界：過マンガン酸カリウム消費量 0.5 μ g/ml

表4. ポリ塩化ビニル製玩具(無塗装)の過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素量

No.	玩具の種類	測定部位	材質の色	過マンガン酸 カリウム消費 量(μ g/ml)	全有機炭 素量 (μ g/ml)	全有機炭素量/ 過マンガン酸カ リウム消費量
1	ボール	空気栓	無色透明	4.15	2.76	1.50
2	なわとび	グリップ	無色透明	ND	0.50	—
3	ゲーム	アダプタコード	黒	0.69	0.81	0.85
4	車両	アダプタコード	薄黒	1.55	0.46	3.37
5	模型	アダプタコード	薄黒	ND	1.14	—
6	ゲーム	接続コード 先端部	黄	3.78	1.09	3.47
7	ゲーム	接続コード 先端部	白	2.41	1.47	1.64
8	バット	グリップカバー	黒	ND	0.72	—
9	バルーン	本体	白	6.92	1.55	4.46
10	ボール	本体	白	1.90	2.79	0.68
11	ゲーム	画面カバー	無色透明	ND	ND	—
12	ゲーム	接続コード	黒	5.68	2.04	2.78
13	フィギュア	台座	無色透明	2.24	3.79	0.59
14	車両	タイヤ 硬質	黒	ND	1.24	—
15	車両	タイヤ 軟質	黒	0.52	1.13	0.46
16	模型	リト線チューブ	青	ND	0.57	—
17	模型	リト線チューブ	赤	0.69	0.86	0.80
18	人形	聴診器チューブ	黒	ND	1.03	—
19	なわとび	なわ	透明青	ND	1.37	—
20	なわとび	なわ	透明黄	ND	1.70	—
21	なわとび	なわ	透明ピンク	ND	0.97	—
22	人形	本体	ベージュ	7.23	4.39	1.65
23	人形	本体	緑	1.38	3.31	0.42
24	フィギュア	ブーツ	ピンク	ND	1.60	—
25	人形	サンダル	水色	0.52	ND	—

定量限界：過マンガン酸カリウム消費量 0.5μ g/ml

表5. ポリエチレン製玩具の過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素量

No.	玩具の種類	測定部位	材質の色	過マンガン酸 カリウム消費 量($\mu\text{g/ml}$)	全有機炭 素量 ($\mu\text{g/ml}$)	全有機炭素量/ 過マンガン酸カ リウム消費量
1	ゲーム	ピラトキューブ 先端	水色	ND	0.76	—
2	ミニチュア(食物)	葉っぱ状	緑	0.52	ND	—
3	ブロック	本体(スポンジ)	白	4.84	2.28	0.56
4	遊び具	象鼻パイプ	青	ND	ND	—
5	シャボン玉	容器	赤	ND	ND	—
6	シャボン玉	容器	オレンジ	ND	ND	—
7	ゲーム	ジャバラ	オレンジ	0.69	1.54	2.88
8	シャボン玉	容器	黄緑	ND	ND	—
9	シャボン玉	ケース, 吹き棒	金	ND	ND	—
10	シャボン玉	ケース, 吹き棒	銀	ND	ND	—
11	なわとび	グリップ	クリーム	ND	ND	—
12	模型	シート状マップ	白	ND	ND	—
13	遊び具	机天板	ピンク	ND	0.59	—
14	遊び具	机脚	水色	ND	1.2	—

定量限界：過マンガン酸カリウム消費量 $0.5 \mu\text{g/ml}$, 全有機炭素量 $0.5 \mu\text{g/ml}$

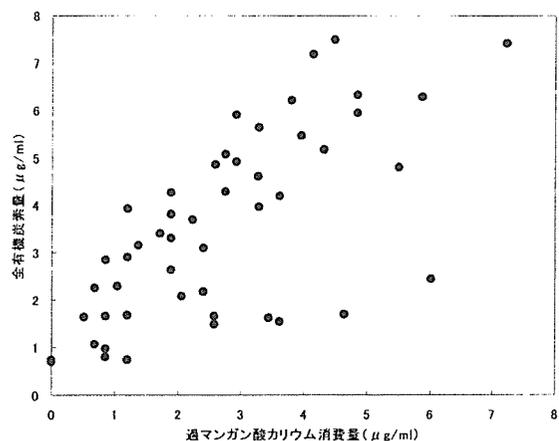


図2. ポリ塩化ビニル製玩具(塗装有り)における過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量の相関

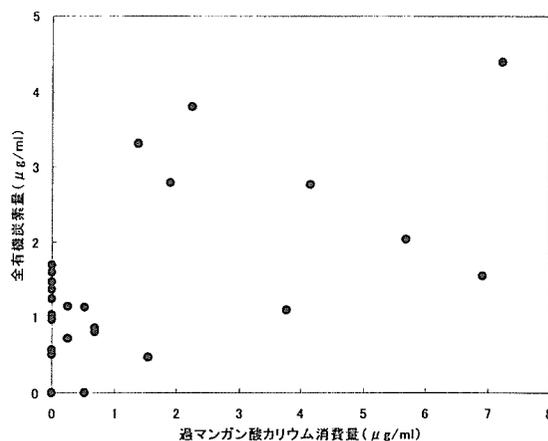


図3. ポリ塩化ビニル製玩具(塗装無し)における過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量の相関

を表3、無塗装玩具25検体の結果を表4、ポリエチレンを主体とする玩具14検体の結果を表5に示す。

① 過マンガン酸カリウム消費量

過マンガン酸カリウム消費量は、塗装されたポリ塩化ビニル製玩具では49検体中47検体で定量限界を超え、測定値は $0.52\sim 7.23\ \mu\text{g/ml}$ (平均 $2.77\ \mu\text{g/ml}$)、無塗装では25検体中15検体で測定値は $0.52\sim 7.23\ \mu\text{g/ml}$ (平均 $2.83\ \mu\text{g/ml}$)、ポリエチレンでは14検体中3検体のみで $0.52\sim 4.84\ \mu\text{g/ml}$ (平均 $2.02\ \mu\text{g/ml}$)であった。

ポリ塩化ビニル製塗装玩具ではほぼすべての検体で定量限界を超える溶出がみられたが、塗装なしでは60%とやや低かった。しかし、検出された測定値の分布や平均値ではそれほど差はみられなかった。すなわち、ポリ塩化ビニル塗料からの溶出物が多いが、ポリ塩化ビニル本体からも溶出していることが示された。ポリ塩化ビニル製の塗料及び玩具本体の主な溶出物はいずれも可塑剤と推定される。

一方、ポリエチレンでは定量限界を超えたものは20%に過ぎず、スポンジ製のブロックが $4.84\ \mu\text{g/ml}$ とやや高かったが、あとの2検体は $1\ \mu\text{g/ml}$ 未満であり、検出頻度、検出値ともに低かった。

現行のポリ塩化ビニル材料に対する過マンガン酸カリウム消費量の規格値は $50\ \mu\text{g/ml}$ 、ポリエチレン材料に対する規格値は $10\ \mu\text{g/ml}$ であるが、今回の検出値はいずれも大幅に低く、現在市販で流通している玩具における過マンガン酸カリウム消費量、すなわち有機物の溶出量はかなり低いことが示された。

② 全有機炭素量 (TOC)

全有機炭素量 (TOC) は、ポリ塩化ビニル製玩具の塗装ありでは、49検体すべてで定

量限界を超えて $0.70\sim 7.49\ \mu\text{g/ml}$ (平均 $3.51\ \mu\text{g/ml}$)、ポリ塩化ビニルの塗装なしでは25検体中23検体で $0.50\sim 4.39\ \mu\text{g/ml}$ (平均 $1.62\ \mu\text{g/ml}$)、ポリエチレンでは14検体中5検体で $0.59\sim 2.28\ \mu\text{g/ml}$ (平均 $1.27\ \mu\text{g/ml}$)であった。

全有機炭素量においても、検出率、最高値、平均値ともにポリ塩化ビニルの塗装ありが最も高く、次いでポリ塩化ビニルの塗装なしで、ポリエチレンでは低く、その差は過マンガン酸カリウム消費量よりも明確であった。

3) 過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量の相関

過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量を比較すると、測定値はいずれも $8\ \mu\text{g/ml}$ 以下であり、ほぼ同じ範囲であった。また、全有機炭素量が定量限界以下の検体では、過マンガン酸カリウム消費量も定量限界以下かまたはその近傍であった。

検出値を比較すると、全有機炭素量の方が高いものの方が多かったが、逆の場合も少なくなかった。両者の比 (全有機炭素量/過マンガン酸カリウム消費量) をとると、ポリ塩化ビニル製塗装玩具では $0.36\sim 3.31$ (平均 1.53)、無塗装玩具では $0.42\sim 4.46$ (平均 1.74)、ポリエチレンは 0.56 と 2.88 、全平均は 1.54 であった。

ポリ塩化ビニル製塗装玩具と無塗装玩具における過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量の相関を図2及び3に示す。相関係数はポリ塩化ビニルの塗装ありでは 0.68 、ポリ塩化ビニルの塗装なしでは 0.57 であり、いずれも相関がみられた。

4) 試験法としての適正

玩具における過マンガン酸カリウム消費量の規格は、ポリ塩化ビニルやポリエチレン製玩具の溶出試験における有機物の総量規制として、水道水の規格に準じて設定された。し