

表5 各イソシアネート化合物の定量限界

化合物	軟質ウレタンフォーム製品 (mg/kg)		ウレタン塗装製品及びウレタンコーティング繊維製品 (ng/cm ²)	
	化合物として	NCOとして*	化合物として	NCOとして*
PI	0.02	0.007	0.1	0.04
CHI	0.02	0.007	0.1	0.03
XDI	0.02	0.009	0.1	0.04
HDI	0.02	0.010	0.1	0.05
2,6-TDI	0.02	0.010	0.1	0.05
H6XDI	0.02	0.009	0.1	0.04
2,4-TDI	0.02	0.010	0.1	0.05
IPDI-1	0.04	0.015	0.2	0.08
IPDI-2	0.04	0.015	0.2	0.08
4,4'-MDI	0.02	0.007	0.1	0.03
TMDI	0.02	0.008	0.1	0.04
TMXDI	0.04	0.014	0.2	0.07
H12MDI	0.02	0.006	0.1	0.03
ODI	0.02	0.003	0.1	0.01

*: NCO 変換率により換算

NCO 変換率 = イソシアネート基の分子量 / 化合物の分子量

3. 市販品の調査

1) 軟質ウレタンフォーム製品

果物用緩衝材 3 製品、洗浄用スポンジ 6 製品についてイソシアネート化合物の含有量を測定した。スポンジは主に食器、調理器具等の洗浄に使用され、直接食品を洗浄することはほとんどないため、食品衛生法の器具には該当しないが、食器や調理器具などに移行して食品に混入する可能性もあることから調査対象とした。

スポンジのうち 4 製品は、複数の固さや色の異なる部分で構成されていたことから、それぞれを別の検体としたため 12 検体となった。

検出されたイソシアネート化合物の含有量とその合計量及び NCO 換算量を表 6 に示した。

果物用緩衝材では 3 検体すべてから 2,6-TDI が 0.03~0.25 mg/kg、2,4-TDI が 0.07~0.13 mg/kg 検出され、No. 1 ではさらに PI と CHI も検出された。合計量は 0.05~0.21 mg/kg (NCO として) であり、2002/72/EC の規制値 1.0 mg/kg を超えるものはなかった。

洗浄用スポンジでは 2,6-TDI が ND~0.26 mg/kg、2,4-TDI が ND~0.92 mg/kg 及び 4,4'-MDI が ND~0.30 mg/kg であり、その量は試料により大きく異なった。No. 3~5 では同じ製品から得られたが、2,6-TDI 及び 2,4-TDI 量に違いが見られ、No. 4 のみ 4,4'-MDI が検出された。No. 8~10 では、No. 8 及び 9 からは 2,4-TDI が検出され、その量はほぼ同じであったが、No.10 からは 2,4-TDI ではなく 4,4'-MDI が検出された。そのため、これらの部位は同一製品を構成

表6 ウレタンフォーム中のイソシアネート化合物の含有量

試料				含有量 (mg/kg)						
区分	No	製造国	色	PI	CHI	2,6-TDI	2,4-TDI	4,4'-MDI	Total	NCO 換算量
果物用緩衝材	1	-	無着色	0.02	0.03	0.25	0.13	ND	0.44	0.21
	2	-	無着色	ND	ND	0.11	0.09	ND	0.20	0.10
	3	-	無着色	ND	ND	0.03	0.07	ND	0.10	0.05
洗浄用スポンジ	1	中国	ピンク	ND	ND	0.23	0.92	ND	1.15	0.55
	2		緑	ND	ND	0.26	0.68	ND	0.94	0.46
	3		白*	ND	ND	ND	0.04	ND	0.04	0.02
	4	中国	白	ND	ND	0.02	0.28	0.30	0.60	0.25
	5		ピンク	ND	ND	0.20	0.56	ND	0.77	0.37
	6	中国	ピンク	ND	ND	0.04	0.10	ND	0.14	0.07
	7		黄	ND	ND	0.05	0.11	ND	0.16	0.08
	8		黄*	ND	ND	ND	0.07	ND	0.07	0.03
	9	日本	白	ND	ND	ND	0.05	ND	0.05	0.02
	10		黄	ND	ND	ND	ND	0.03	0.03	0.01
	11	日本	黄	ND	ND	0.13	0.11	ND	0.24	0.12
	12	-	黄	ND	ND	ND	ND	0.15	0.15	0.05

数値は3試行の平均値

*: やや固めの試料

ND < 0.02

記載の無いイソシアネート化合物はいずれも定量限界以下

しているが、異なる原材料から製造されたものと推測された。一方、No. 1とNo. 2及びNo. 6とNo. 7では検出されたイソシアネート化合物の種類や量はほぼ同じであった。イソシアネートの合計量は0.01~0.55 mg/kg (NCOとして)であり、No. 1、2、4及び5でEU指令2002/72/ECの規制値の約1/3~1/2に相当するやや高い値を示した。

軟質ウレタンフォーム製品では大部分の試料が2,6-TDIまたは2,4-TDIを含んでいた。一方、そのいずれも検出されなかった洗浄用スポンジNo.10及び12では4,4'-MDIが検出された。以上のことから、2,6-TDI、2,4-TDIまたは4,4'-MDIが原料モノマーとして使用されていると考えられた。

その他、果物用緩衝材1から検出されたPIとCHIは2,6-TDIまたは2,4-TDIの分解物と推定された。一方、XDI、HDI、IPDIなど8種類のイソシアネート化合物は検出されなかった。

2) ウレタン塗装製品

合成樹脂製汁碗8検体、どんぶり8検体、升2検体、小鉢2検体、小皿2検体、重箱1検体、盆1検体、及び木製氷押型1検体について、表面のウレタン塗装中のイソシアネート化合物の含有量を測定した。検出されたイソシアネート化合物の含有量とその合計量及びNCO換算量、食品に接触する塗装重量あたり及び1製品あたりの換算量

表7 ウレタン塗装製品中のイソシアネート化合物の含有量

試料No	色	素材の種類	塗装重量		面積あたり (ng/cm ²)								塗装重量あたり (mg/kg)		製品あたり (µg)	
			(mg/cm ²)		PI	HDI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI-2	4,4'-MDI	Total	NCO換算量	Total	NCO換算量	Total	NCO換算量
汁碗	1	黒	ABS	4.3	ND	ND	2.5	0.9	ND	ND	3.4	1.6	0.8	0.4	0.7	0.3
	2	黒	ABS	3.5	0.2	ND	4.5	3.5	ND	ND	8.2	3.9	2.3	1.1	1.4	0.7
	3	赤	ABS	4.8	0.2	ND	5.6	1.9	ND	ND	7.7	3.7	1.6	0.8	1.4	0.7
	4	赤	ABS	3.2	0.4	ND	1.6	0.7	ND	ND	2.7	1.3	0.8	0.4	0.5	0.2
	5	白	ABS	4.8	ND	ND	4.4	1.9	ND	ND	6.3	3.0	1.3	0.6	1.0	0.5
	6	赤	ABS	2.3	ND	ND	0.9	0.4	ND	ND	1.3	0.6	0.6	0.3	0.2	0.1
	7	黒	ABS	3.0	0.7	ND	1.5	0.8	ND	ND	3.0	1.4	1.0	0.5	0.5	0.2
	8	赤	PET, ABS	5.2	ND	ND	0.5	1.7	ND	12.9	15.1	5.4	2.9	1.0	2.3	0.8
どんぶり	1	赤	PETアロイ	6.3	0.4	ND	7.5	4.3	ND	ND	12.2	5.9	1.9	0.9	3.8	1.8
	2	赤	ABS	2.8	ND	ND	5.0	1.5	ND	ND	6.5	3.1	2.3	1.1	3.2	1.5
	3	黒	ABS	2.5	0.4	ND	1.7	1.6	ND	ND	3.7	1.7	1.5	0.7	0.9	0.4
	4	赤	ABS	5.9	0.1	ND	5.1	2.4	ND	ND	7.6	3.7	1.3	0.6	3.7	1.8
	5	赤	ABS	3.5	ND	ND	4.1	1.6	ND	ND	5.7	2.8	1.6	0.8	1.2	0.6
	6	赤	PET, ABS	2.4	ND	ND	1.9	1.0	ND	ND	2.9	1.4	1.2	0.6	0.7	0.4
	7	赤	ABS	8.1	0.4	ND	3.7	1.7	ND	ND	5.8	2.7	0.7	0.3	1.7	0.8
	8	黒	ABS	2.5	ND	ND	3.4	1.5	ND	ND	4.9	2.4	1.9	0.9	1.9	0.9
升	1	赤	ABS	4.1	0.7	ND	1.3	0.7	ND	ND	2.7	1.2	0.7	0.3	0.4	0.2
	2	黒	ABS	1.2	ND	ND	2.8	1.0	ND	ND	3.8	1.8	3.3	1.6	0.6	0.3
小鉢	1	黒	ABS	1.4	ND	ND	1.2	0.7	ND	ND	1.9	0.9	1.4	0.7	0.7	0.3
	2	白	ABS	4.4	ND	ND	1.8	1.7	ND	ND	3.5	1.7	0.8	0.4	0.6	0.3
小皿	1	黒	ABS	1.7	ND	ND	2.9	1.5	ND	ND	4.4	2.1	2.6	1.2	0.6	0.3
	2	赤	ABS	6.3	0.6	ND	1.9	1.1	ND	ND	3.6	1.7	0.6	0.3	0.3	0.1
重箱	1	黒	PS	1.1	0.1	ND	ND	ND	ND	0.1	0.04	0.1	0.03	0.04	0.01	0.01
盆	1	黒	ABS	2.5	ND	ND	17.1	4.7	ND	0.7	22.5	10.8	9.0	4.3	8.4	4.0
水押型	1	青	木	5.9	6.2	4.3	47.1	18.8	0.2	77.5	85.2	29.7	14.5	50.5	27.9	97.2

数値は2または3試行の平均値

PI, HDI, 2,6-TDI, 2,4-TDI, 4,4'-MDI : ND <0.1 IPDI : ND <0.2

記載の無いイソシアネートはすべて定量限界以下

表8 ウレタンコーティング繊維製品中のイソシアネート化合物の含有量

試料No	素材の種類	コーティング重量		面積あたり (ng/cm ²)								コーティング重量あたり (mg/kg)		製品あたり (µg)		
		(mg/cm ²)		PI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI-2	4,4'-MDI	TMXDI	H12MDI	Total	NCO換算量	Total	NCO換算量	Total	NCO換算量
手袋	1	ナイロン	2.0	0.2	0.3	ND	0.1	1.5	0.6	ND	2.7	1.0	1.4	0.5	0.4	0.1
	2	ナイロン	17.5	ND	ND	ND	0.4	111.1	ND	0.8	112	37.7	6.4	2.2	18.7	6.3
絞り袋	1	ポリエステル		ND	3.4	0.5	ND	1.7	ND	ND	5.6	2.5	-	-	7.4	3.2

数値は3試行の平均値

PI, 2,6-TDI, 2,4-TDI, 4,4'-MDI, H12MDI : ND <0.1 IPDI, TMXDI : ND <0.2

記載の無いイソシアネートはすべて定量限界以下

を表7に示した。

①ウレタン塗装合成樹脂製品

合成樹脂製品の塗装では重箱を除くすべての試料から2,6-TDIが0.5~17.1 ng/cm²、2,4-TDIが0.4~4.7 ng/cm²検出され、半数の試料からはPIも0.1~0.7 ng/cm²検出された。また、汁碗8及び盆からは4,4'-MDIがそれぞれ12.9及び0.7 ng/cm²検出された。その他の9種類のイソシアネート化合物はいずれの試料からも検出されなかった。

検出されたイソシアネートの合計量は表面積あたり0.03~10.8 ng/cm²(NCOとして)、塗装重量あたり0.03~4.3 mg/kg(NCOとして)であった。また、製品1個あたりに換算すると0.01~4.0 µgとなった。

EU指令2002/72/ECの規制値1.0 mg/kgと比較すると、これを超えるものが6検体、1/2以上(0.5~1.0 mg/kg)のものが10検体存在した。ただし、このEU規制において塗装は対象外であり、塗装についての規制は定められていない。

合成樹脂製品の塗装中のイソシアネート化合物の含有量は、軟質ウレタンフォーム製品と比べると約10倍高かった。これらのウレタン塗装は表面が固いため、内部のイソシアネート化合物が揮散しにくい、または分解しにくく、残存しやすいものと考えられた。

イソシアネート化合物の含有量は製品により大きな差があったが、製造業者や塗装の色による傾向は見られなかった。しかし、素地がポリスチレンであった重箱は残存量が非常に少なく、塗料の種類または塗装工程の違いによるものと思われた。

合成樹脂製品では軟質ウレタンフォーム製品同様、ほとんどの製品がTDIを原料モノマーとして使用していた。ただし、汁碗8及び盆については4,4'-MDIも検出されて

いることから、原料モノマーとしてTDIと4,4'-MDIの混合物が使用されたと思われる。また、PIはTDIの分解物と推定された。

②ウレタン塗装木製品

木製品は氷押型1検体のみであったが、775 ng/cm²の4,4'-MDIのほか、PIが6.2 ng/cm²、2,6-TDIが47.1 ng/cm²、2,4-TDIが18.8 ng/cm²と合成樹脂製品と比べて大量のイソシアネート化合物が検出された(表7)。その他HDI及びIPDIも検出された。塗装重量あたりに換算すると50.5 mg/kg(NCOとして)に達した。この製品では合成樹脂製品に使用された塗装とは異なるタイプのウレタン塗料が使用されたため含有量が極めて高いと考えられた。

3)ウレタンコーティング繊維製品

繊維製品にウレタンコーティングを施した手袋2検体、絞り袋1検体の含有量を測定した。手袋では滑り止め、絞り袋は撥水を目的として加工されたものと推測された。検出された各イソシアネート化合物の含有量とそれらの合計量及びNCO換算量を表8に示した。

手袋については、コーティングの有無のみが異なる同一面積の試料の重量の差を求め、コーティングの重量とした。それをもとにコーティング重量あたり及び1製品あたりのイソシアネート化合物の含有量を換算した。

ウレタンコーティングした手袋2検体では、ともに4,4'-MDIが検出されたが、特に手袋2からは面積あたり112 ng/cm²と大量の4,4'-MDIが検出された。これは手袋2が1と比べ厚くコーティングされていたことが一因であろう。EU指令2002/72/ECでは繊維へのコーティングも塗装と同様に対象外であるが、コーティング重量あたりの換

算量は 2.2 mg/kg (NCO として) であり規制値の 2 倍程度であった。また、これまでの製品では見られなかった IPDI、TMXDI、H12MDI が検出されたが、いずれも少量であった。IPDI、TMXDI は副次的なモノマー、H12MDI は 4,4'-MDI の不純物または分解物ではないかと考えられた。

—絞り袋では TDI と 4,4'-MDI が検出された。絞り袋では全面がコーティングされており手袋と同様の方法でコーティング重量を算出することができなかったが、面積あたりの含有量合計は手袋 1 の 2 倍程度であった。

—しかし、この製品は表面積が大きいいため製品あたりの含有量は 7.4 µg と手袋 1 の約 20 倍となり、手袋 2 と比較しても約半分と大きかった。しかも、絞り袋は脂肪含有量や流動性の高い食品と接触することからイソシアネート化合物が食品へ溶出しやすいと考えられ、その安全性が懸念された。

D. 結論

ポリウレタン製品の原料であるイソシアネート化合物は発がん性を有する芳香族アミンへ容易に変化するため、EU では EU 指令 2002/72/EC において製品中のイソシアネートの含有量を規制している。また、米国では CFR Title 21 § 177.1680 では果物の緩衝材や食器の表面塗装などのポリウレタン製品について規制を行っており、モノマーを XDI、HDI、TDI、H6XDI、IPDI、MDI、H12MDI、DIBP の 6 種類のみとし、乾燥食品についてのみ使用を認めている。また、§ 177.2600 では繰り返し使用を目的とするゴム製品として MDI を原料としたポリウレタンのみ使用を認めている。その他、§ 175.105 では接着剤として乾燥食品、油性食品及び水性食品に接触することを意図する

容器包装に、§ 176.170 ではサイズ剤として油性食品及び水性食品に接触することを意図する紙及び板紙に、§ 177.1390 では接着剤として高温 (135℃未満) で使用されるラミネート製品に、それぞれポリウレタンの使用を認めている¹³⁾。

一方、我が国ではポリウレタン製品については個別規格が設定されておらず、合成樹脂製品の一般規格が課せられるのみでイソシアネート化合物に対する規制はない。また、業界の自主基準も設定されていない。

今回、国内で流通するポリウレタン製品中のイソシアネート化合物の含有量を測定した結果、すべての検体から TDI を中心としたイソシアネート化合物が検出された。軟質ウレタンフォーム製品中のイソシアネート合計量は 0.01~0.55 mg/kg (NCO として) であった。一方、ウレタン塗装製品やウレタンコーティング繊維製品では多くの製品から 1.0 mg/kg (NCO として) を超えるイソシアネートが検出され、ウレタン塗装木製品では 50.5 mg/kg (NCO として) の大量のイソシアネートが検出された。

検出されたイソシアネート化合物は主に 2,6-TDI、2,4-TDI 及び 4,4'-MDI であり、これらが食品用途のポリウレタンの主原料モノマーと判断された。その他、試料によっては PI、CHI、HDI、IPDI、TMXDI、H12MDI が検出されたがいずれも少量であり、分解物、不純物または副次的なモノマーとして添加されたのではないかと推測された。

TDI は IARC において発がん性があるかもしれない (グループ 2B) に分類されている。TDI 及び MDI は、環境中あるいは生体に取り込まれた場合には速やかに加水分解され、トルエンジアミンまたはメチレンジアミンに変化する^{14, 15)}。それらのアミンも IARC においてグループ 2B に分類されて

いる。

今回の調査でポリウレタン製品の一部に多量のイソシアネート化合物が残存することが明らかとなったことから、来年度はイソシアネート化合物の溶出や、その分解物であるアミン類について検討を行う予定である。

E. 参考文献

- 1) 松永勝治 監修, ポリウレタンの基礎と応用 (ISBN 4-88231-899-7), p. 1-24 (2000)
- 2) Commission Directive 2002/72/EC, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (2002)
- 3) Damant, A., et al, Liquid chromatographic determination of residual isocyanate monomers in plastics intended for food contact use, J. AOAC International, 78, 711-719 (1995)
- 4) Colleen, J., et al, Detection of toxic compounds in polyurethane food bags by liquid chromatography/electrochemistry, Journal of liquid Chromatography, 677-690 (1985)
- 5) Lawson, G., et al, Contaminant migration from food packaging laminates used for heat and eat meals, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 483-489 (1996)
- 6) 井上たき子ら, 食衛誌, 26, 326-330 (1985)
- 7) 日本薬学会編, 衛生試験法・注解 (ISBN 4-307-47036-2), p.1115-1117 (2005)
- 8) Karlsson, D., et al, Determination of airborne isocyanates as di-n-butylamine derivatives using liquid chromatography and tandem mass spectrometry, Analytica

Chemica Acta, 534, 263-269 (2005)

- 9) Marand, A., et al, Determination of technical grade isocyanates used in the production of polyurethane plastics, Journal of environmental monitoring, 606-614 (2004)
- 10) ISO 14896, Plastics – Polyurethane raw materials – Determination of isocyanate content (2006)
- 11) EN 13130-8, Determination of isocyanates in plastics (1999)
- 12) Henneken, H., et al, Determination of airborne isocyanate, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387, 219-236 (2007)
- 13) Code of Federal Regulations Title 21
- 14) WHO, IPCS, Diphenylmethane diisocyanate (MDI), Concise International Chemical Assessment Document No.27, (2000)
- 15) WHO IPCS, Toluene Diisocyanates, Environmental Health Criteria 75 (1987)

F. 健康危害情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 大野浩之, 六鹿元雄, 河村葉子: ポリメタクリル酸メチル製食品用器具および容器中の揮発性物質の分析, 日本食品衛生学会第96回学術講演会(2008.9)
- 2) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子, 棚元憲一: ポリウレタン製品中のイソシアネートの分析, 日本食品衛生学会第96回学術講演会(2008.9)

H. 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 津田 博 (社)日本玩具協会

研究要旨

乳幼児用玩具は、乳幼児がなめたり、口に入れる可能性があることから、それらの安全性確保のため、食品衛生法に基づいて厚生労働省告示第370号（昭和34年）「食品、添加物等の規格基準」の「第4 おもちゃ」に規格基準が制定されている。それらの見直しを目的として、本年度は玩具塗膜中のカドミウム及び鉛の試験法、並びに木製玩具中の揮発性物質について検討を行った。

2007年は玩具の塗膜から鉛が溶出することが判明したことによる自主回収が相次いだ。これらを現行の規格基準等で違反とすることは難しく見直しが行われることとなった。そこで、食品衛生法の玩具の塩化ビニル樹脂塗料における重金属（鉛）及びカドミウムの規格と、ISO 8124-3における塗膜中のこれらの金属の規格とそれらの試験法を比較検討した。試料として塩化ビニル樹脂塗料とアクリル樹脂塗料にカドミウムまたは鉛を1000 mg/kg添加し、それらをガラス板に塗布後乾燥して塗膜を調製した。食品衛生法に従い塗膜1 cm²あたり2 mLの水を用い40℃30分間静置したところ、定量限界 0.1 µg/mLでいずれの試料からもカドミウム及び鉛の溶出は認められなかったことから、溶出量は規格値の1 µg/mLの1/10倍以下であることが示された。また溶媒を4%酢酸や0.07mol/L塩酸に代替したところ、アクリル樹脂塗料では0.3～2.3 µg/mLの溶出がみられたが、塩化ビニル樹脂塗料では認められなかった。一方、ISO規格に従い塗膜を削り取って粉碎し、その50倍量の0.07mol/L塩酸を加えて37℃で1時間振とうし1時間静置したところ、すべての試料で限度値を3.5～12倍超過する溶出が認められた。ISO規格の試験法は、塗料や金属の種類による差異はあるものの、塗膜を粉碎して試料として酸性溶媒で溶出することにより高い溶出力があり、規格値が高いにもかかわらずより厳しい規格となっていることが示された。

次に玩具に残存する揮発性物質について検討を行った。揮発性物質は異臭が問題となるだけでなく、化学物質過敏症、シックハウス症候群の原因物質とされている。2005年に新たに制定された欧州標準規格 EN 71-9において玩具中のこれらの揮発性物質に対する規格が定められた。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、木製玩具中にホルムアルデヒドや揮発性物質が多いものがあることが指摘された。そこで、木製玩具中の揮発性物質について、テドラーバッグを用いた揮散試験法と、水または20%エタノールを用いた溶出試験法により比較検討した。木製玩具30検体について試験を行った

ところ、揮散試験法では8化合物が検出され、シクロヘキサノンとトルエンの揮散量及び検出頻度が高かった。一方、溶出試験法では6化合物が検出され、トルエンが揮散量、検出頻度ともに高かったが、シクロヘキサノンは測定できなかった。玩具のトルエンについて表面積あたりの揮散量と溶出量を比較したところ両者に相関はみられなかった。もともと2つの試験法は異なる目的をもつもので、揮散試験法は空気中への揮散量を測定して経気吸収量を推定するためのものであり、溶出試験法は玩具をなめることにより溶出し口から摂取される量を推定するためのものである。両者が相関した測定値を示さないことから、規制の目的にあった試験法を選択することが重要と考えられる。ただし、溶出試験法については親水性のある化合物の検出感度を上げるため、さらに測定方法を改良する必要がある。今回木製玩具から高頻度、高濃度に検出されたトルエンやシクロヘキサノンは、玩具に使用された塗料に由来すると推定される。これらの化合物は吸入毒性や生殖毒性などが報告されており、IARCの発がん性区分でグループ3となっている。揮散量、溶出量ともにEN 71-9の溶剤の限度値を超過してはいなかったが近いものもみられたことから、玩具中に残存しないように十分に注意を払う必要がある。

研究協力者

市川克己、半田啓明、川上 治、渡辺善男

矢沢 昇、山口隆司、中田 誠、小林竜也：

(社)日本玩具協会

乗本 徹、渡辺一成、岡田広毅：

(財)化学技術戦略推進機構

篠原恒久、菌部博則、林 卓治：

(財)日本文化用品安全試験所

植田新二：(財)化学物質評価研究機構

六鹿元雄：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

乳幼児用玩具は、乳幼児がなめたり、口に入れたり、かじってその一部を飲み込む可能性がある。そこで、それらの安全性確保のため、食品衛生法第62条において、乳幼児が接触することによりその健康を損なうおそれがあるものとして厚生労働大臣が指定するおもちゃについては、食品衛生法が適用されることを定めている。また、それらに基づき、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」の「第4 おもちゃ」に玩具の規格基準が定められている。

2007年に入って乳幼児用玩具の塗膜から鉛が溶出するとして米国で自主回収が相次ぎ、我が国でも同じ製品が自主回収された。また、我が国の日本玩具協会の自主基準に違反しているものも自主回収が行われた。

しかし、これらの製品は食品衛生法では必ずしも不合格とはならない可能性があり、厚生労働省において規格基準の改正が検討されることとなった。問題点の一つは、玩具の塗装のうち食品衛生法で規格が設定されているのは塩化ビニル樹脂塗料だけで、それ以外の塗料には規格が設定されていないこと、もう一つは、溶出試験が米国や我が国の自主基準が準拠している国際標準化機構（ISO）の玩具規格²⁾と比べて緩いのではないかということであった。そこで後者については、食品衛生法とISOの試験法及び規格を比較検討する必要があった。

さらに、玩具に残存する揮発性物質につい

でも検討を行った。揮発性物質は異臭が問題となるだけでなく、化学物質過敏症、シックハウス症候群の原因物質とされている。トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の揮発性物質が、塗料や接着剤に由来して、乳幼児用玩具に残存する可能性がある。

2005年に新たに制定された欧州標準規格 EN 71-9において玩具中のこれらの揮発性物質に対する規格が定められた²⁾。また、我が国においても、同年の国民生活センターの報告で、木製玩具の中にホルムアルデヒドや揮発性物質が多いものがあることが指摘された³⁾。

揮発性物質の一部はポリスチレン製器具・容器包装において規制されているが、玩具では規格は設定されていない。その試験法についても、浸出用液を用いた溶出試験法と、揮散したものを捕集する揮散試験法があるが、結果にどのような相関があり、それぞれにどのような利点や問題点があるのか明らかではない。

そこで、今年度は、鉛及びカドミウムを含有する塗料を作成して食品衛生法とISO規格の鉛及びカドミウムの溶出及び規格値との関連を検証するとともに、木製玩具中の揮発性物質について揮散試験法と水及び20%エタノールによる溶出試験法を比較検討した。

B. 研究方法

1. 塗装中のカドミウム及び鉛の溶出試験

以下の試験は(財)化学物質評価研究機構において実施した。

1) 試薬

塩化ビニル樹脂塗料：コンクリート床・池用白、乾燥重量 58.4% 大日本塗料(株)製

アクリル樹脂塗料：カントリーライフカラー スノーホワイト、乾燥重量 56.5% (株)カンペハピオ製

炭酸カドミウム (CdCO_3)：化学用試薬 和光

純薬工業製

クロム酸鉛 (PbCrO_4)：鹿特級試薬 関東化学株式会社製

カドミウム標準液、鉛標準液：1000mg/mL
計量標準試薬 和光純薬工業製

水：精製水

2) 装置及び器具

誘導結合プラズマ発光強度測定装置(ICP)：Optima 5300DV パーキンエルマー社製

卓上型ボールミル：V-1 (株)入江商会製

3) ICP測定条件

測定波長：228.80nm(Cd)、220.35nm(Pb)

4) 試料の作成

各塗料の乾燥重量に対してカドミウムまたは鉛含有量が1000 mg/kgになるように、炭酸カドミウムまたはクロム酸鉛を添加してボールミルで1晩攪拌し、カドミウム及び鉛含有塗料を作成した。各0.16 gを表面積20cm²のガラス板に塗布し1晩乾燥させ試料とした。

5) 食品衛生法に準拠した溶出試験

塗装されたガラス板に1cm²あたり2mLの水を加え40°Cで30分間静置した。得られた溶出液中のカドミウム及び鉛含有量をICPにより定量した。また、水の代わりに4%酢酸または0.07mol/L塩酸を用いた試験も行った。

6) ISO 8124-3に準拠した溶出試験

ガラス板から塗装部分を削り取って粉碎した。その一部を採り50倍量の0.07mol/L塩酸を加えて37°Cで1時間振とう後、37°Cで1時間放置した。得られた溶出液をろ過し、ろ液中のカドミウム及び鉛をICPにより定量した。また、0.07mol/L塩酸の代わりに水または4%酢酸を用いた試験も行った。

2. 木製玩具中の揮発性物質の試験

以下の試験は(財)化学技術戦略推進機構において実施した。

1) 試料

木製玩具：30検体

東京都内及び埼玉県内の玩具店、デパート、
百元ショップ等で購入した。

2) 試薬

メタノール、エタノール：残留農薬試験・
PCB試験用 関東化学(株)製

車室内VOC測定用標準混合試料：トルエン、
エチルベンゼン、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、スチレ
ン、C14、DBP、DEHP (DOP) 各1000 μ g/mL混合
エタノール溶液 ジーエルサイエンス(株)製

揮発性有機化合物混合標準原液Ⅱ：揮発性
物質23種類各1000 μ g/mL混合メタノール溶液
関東化学(株)製

イソホロン標準品：純度97%；メシチレ
ン、2-エトキシエタノール、ジエチレングリ
コールジメチルエーテル及び酢酸2-メトキシ
エチル標準品：純度98%；酢酸2-エトキシエ
チル及びシクロヘキサノン標準品：純度99%
；ニトロベンゼン標準品：純度99.5% 以上
関東化学(株)製

二硫化炭素：作業環境測定用、塩化ナトリ
ウム：残留農薬試験用 以上和光純薬(株)製

20%エタノール溶液：エタノール40mLを量
り、水を加えて200mLとした。

車室内VOC測定用標準混合試料標準溶液：車
室内VOC測定用標準混合試料をメタノールで適
宜希釈して0.1~100 μ g/mLとした。

揮発性有機化合物混合標準原液Ⅱ標準溶液
：揮発性有機化合物混合標準原液Ⅱをメタノ
ールで適宜希釈して0.1~100 μ g/mLとした。

イソホロン等混合標準原液：100mLのメスフ
ラスコにメタノール約90mL入れ、イソホロン、
メシチレン、2-エトキシエタノール、ジエチ
レングリコールジメチルエーテル、酢酸2-メ
トキシエチル、酢酸2-エトキシエチル、シク
ロヘキサノン及びニトロベンゼンをそれぞれ
精密に約100mg加えメタノールで100mLとする
(各1000 μ g/mL)。

イソホロン等混合標準溶液：イソホロン等
混合標準原液をメタノールで適宜希釈して
0.1~100 μ g/mLとなるように調製した。

3) 器具及び装置

①揮散試験法

テドラーバッグ (20L容)：ジーエルサイエ
ンス(株)製

VOCs捕集用高性能パッシブサンプラー：
VOC-SD溶媒抽出用 シグマアルドリッチジャ
パン(株)製

オートインジェクタ：AOC-20i、ガスクロマ
トグラフ/質量分析計：GCMS-QP2010 以上島
津製作所製

②溶出試験法

ヘッドスペースサンプラ：G1888、ガスクロ
マトグラフ質量分析計：ガスクロマトグラフ
6890N、質量分析計 5973inert 以上Agilent
Technologies社製

4) GC/MS測定条件

①揮散試験法

カラム：TC-1 (0.25mm i.d. \times 30m、膜厚1 μ
m) ジーエルサイエンス(株)製

カラム温度：40°C (2min) - 15°C/min - 250°C
(5min)

注入口温度：280°C

インターフェース温度：280°C

イオン源温度：250°C

キャリアーガス：He (1.42mL/min)

注入モード：スプリット (スプリット比
15:1)

イオン化電圧：70V

測定モード：スキャン (m/z 20~400)

②溶出試験法

ヘッドスペースサンプラ条件：オープン60
°C、サンプルループ110°C、トランスファー
ライン120°C、加熱時間 30min、注入時間1.0
min、ヘッドスペース導入量 1mL

カラム：DB-VRX (0.25mm i.d. \times 30m、膜厚

1.4 μ m) Agilent Technologies社製
カラム温度：40°C(7min)－10°C/min－125°C
－15°C/min－250°C(5min)
注入口温度：250°C
トランスファーライン温度：280°C
イオン源温度：230°C
キャリアーガス：He(0.98mL/min)
注入モード：パルスドスプリット(スプリット比 30:1)
イオン化電圧：70eV
測定モード：スキャン(m/z 20～400)

5) 試験法

①揮散試験法

試料とVOCs捕集用高性能パッシブサンプラーをテドラーバッグに入れ、密栓した後に純窒素を入れ室温で24時間放置した。放置後、サンプラーを取り出し、二硫化炭素2mLで1時間溶出したものを試験溶液としてGC/MSにより測定した。

②溶出試験法

試料の表面積1cm²あたり2mLの水(または20%エタノール)を加え、40°C30分間加温して溶出液を得た。得られた溶出液10mLをヘッドスペース用バイアル瓶(20mL容)に正確に採り、メタノールを100 μ L添加し、塩化ナトリウムを3g加え密栓したものを試験溶液とし、ヘッドスペースGC/MSにより測定した。

6) 検量線の作成

①揮散試験法

各標準溶液0.1～100 μ g/mLをバッグ法のGC/MS条件にて分析を行い、得られた定量用イオンピーク面積を用いて検量線を作成した。

②溶出試験法

0.1～100 μ g/mLの車室内VOC測定用標準混合試料標準溶液各100 μ Lを、それぞれ別の水(または20%エタノール)10mLを入れた20mL容バイアルに添加し、ただちにセプタムで密栓した。このバイアルを溶出試験法のヘッド

スペース条件でGC/MS分析を行い、得られた定量用イオンピーク面積を用いて水(または20%エタノール)溶出試験用検量線を作成した。

C. 試験結果及び考察

1. 塗装中のカドミウム及び鉛溶出試験法

1) 玩具塗装中のカドミウム及び鉛

乳幼児用玩具は塗装したものが多いが、これらの塗料やインクには着色料としてカドミウム、鉛などの有害金属を含有することがある。乳幼児は玩具を口に入れることがしばしばあり、時にはかじってその剥離片を飲み込む可能性もある。そのため、玩具の塗装から乳幼児がカドミウム、鉛などの暴露を受ける可能性がある。

2007年に入って中国製乳幼児用玩具の塗膜から鉛が溶出するものがあり、米国で自主回収が相次いだ。また、我が国でも同じ製品が自主回収されるとともに、日本玩具協会の自主基準(ST基準)に違反していた製品についても自主回収が行われた。

しかし、これらの玩具が食品衛生法では必ずしも不合格とはならないことから、厚生労働省で規格基準の改正が検討されることとなった。問題点としては、食品衛生法の指定玩具の範囲が限定されており、木製の乗物玩具等は範囲外であること、玩具の塗装のうち規格が設定されているのは塩化ビニル樹脂塗料だけでそれ以外の塗料には規格が設定されていないこと、溶出試験が米国や我が国の自主基準が準拠しているISO規格と比べて緩いのではないかということであった。

食品衛生法では、食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号)第5 おもちゃにおいて、塩化ビニル樹脂塗料の規格を設定している。その規格は、重金属試験で鉛として1 mg/mL以下、カドミウムは原子吸光度法または誘導結合プラズマ発光強度測定法

表1 ISO 8124-3における溶出限度値

元素名	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
限度値	60	25	1000	75	60	90	60	500

単位：mg/kg（試料重量あたり）

(ICP)で0.5 mg/mL以下であり、溶出試験条件はいずれも水を用いて40°C30分間である。

一方、ISO規格ではISO 8124-3において玩具からのカドミウム、鉛を含む有害8元素の溶出規格を設定しているが、その内容は食品衛生法と大きく異なる。すなわち、塗装部分は玩具から削り取って粉碎したものを試料とし、溶出溶媒として0.07mol/L塩酸を用いる。しかし、溶出限度値は試料重量当たりで示されているが、表1に示すようになかなか高い数値である¹⁾。

食品衛生法の規格では、溶出溶媒に水を用いることからカドミウム及び鉛に対する溶出力は弱い。一方、ISO規格では溶出溶媒に0.07mol/L塩酸を用い、また試料を粉碎して溶出試験を行うことから、溶出力ははるかに強いと考えられるが、溶出限度値も高いことから、規格としてどちらが厳しい規格か明らかではなかった¹⁾。

そこで、カドミウム及び鉛を1000 mg/kg(乾燥重量として)含有する塩化ビニル樹脂塗料及びアクリル樹脂塗料を調製し、食品衛生法及びISO規格に準じて溶出試験を行い、その溶出量と規格値に対する適否等を比較検討する

こととした。さらに、食品衛生法の試験法を用いて溶媒を器具・容器包装の重金属試験等の溶出溶媒である4%酢酸やISO規格の溶出溶媒である0.07mol/L塩酸に代えた場合、また、ISO規格の試験法を用いて溶媒を水や4%酢酸に代えた場合についても検討した。

2) 食品衛生法に準拠した溶出試験

カドミウムまたは鉛を、乾燥重量として1000 mg/kg含有する塩化ビニル樹脂塗料及びアクリル樹脂塗料を調製し、ガラス板に塗布して乾燥させ塗膜とした。食品衛生法のおもちゃの塩化ビニル樹脂塗料の規格に準じて、塗膜のまま水、4%酢酸または0.07mol/L塩酸を溶出溶媒として40°C30分間の試験を行った。それらの結果を表2に示す。

カドミウムと鉛の溶出量を比較するとカドミウムの方が溶出しやすい傾向がみられ、また塗料毎に溶出に差異がみられた。

塩化ビニル樹脂塗料の場合は、カドミウム、鉛ともに、水はもちろん4%酢酸や0.07mol/L塩酸でも溶出はみられなかった。塩化ビニル樹脂塗料が塗膜を形成していると、酸性溶媒であってもカドミウムや鉛は溶出しにくいことが示された。

表2. 食品衛生法に準拠した溶出試験結果

測定元素	試料	水	4%酢酸	0.07mol/L塩酸
カドミウム	塩化ビニル樹脂塗料	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	アクリル樹脂塗料	< 0.1	1.5	2.3
鉛	塩化ビニル樹脂塗料	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	アクリル樹脂塗料	< 0.1	0.3	1.0

単位：μg/mL（1 cm²あたり2 mLの溶出溶媒を使用）

一方、アクリル樹脂塗料の場合は、水では溶出はみられなかったが、4%酢酸では1.5及び0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.07mol/L塩酸では2.3及び1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のカドミウム及び鉛の溶出が見られた。このようにアクリル樹脂塗料の場合は、塗膜の状態であっても酸性溶媒を用いればカドミウム及び鉛は溶出し、溶出力は4%酢酸よりも0.07mol/L塩酸の方が強かった。

1000 mg/kgのカドミウムまたは鉛を含有する塗膜に対して、食品衛生法の塩化ビニル樹脂塗料の規格（溶出溶媒：水）を適用した場合、いずれの塗料もカドミウム、鉛ともに定量限界の0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下であった。規格値はいずれも1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であることから、規格には合格しており、そのマージンも10倍以上であった。

もし同じ規格値で溶出溶媒を4%酢酸に代えるならば、アクリル樹脂塗料ではカドミウムが1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ で規格値を超過する。しかし、アクリル樹脂塗料の鉛は0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ で基準以下であり、塩化ビニル樹脂塗料ではいずれも溶出は認められず、定量限界の0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下であった。

また、溶出溶媒を0.07mol/L塩酸に代えるならば、アクリル樹脂塗料ではカドミウムが2.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、鉛が1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ でいずれも規格値を超過する。しかし、塩化ビニル樹脂塗料ではカドミウム、鉛ともに溶出は認められず、定量限界の0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下であった。

以上の結果から、食品衛生法に準じて塗膜を溶出溶媒に40 $^{\circ}\text{C}$ 30分間浸漬した場合、水ではいずれの塗料、金属でも溶出はみられず、アクリル樹脂塗料では水<4%酢酸<0.07mol/L塩酸で溶出力が増加した。しかし、塩化ビニル樹脂塗料はいずれの条件でも定量限界以下であり、規格とのマージンは10倍以上であり、たとえ溶媒を変更しても規格を超過することはないと推測された。

2) ISO規格に準拠した溶出試験

カドミウムまたは鉛を乾燥重量として1000 mg/kg含有する塩化ビニル樹脂塗料及びアクリル樹脂塗料について、ISO 8124-3に準じて塗膜を削り取って粉碎し、0.07mol/L塩酸を溶出溶媒として37 $^{\circ}\text{C}$ 1時間の振とうと37 $^{\circ}\text{C}$ 1時間の静置の溶出試験を行った。また、塩化ビニル樹脂塗料及びアクリル樹脂塗料では水及び4%酢酸を用いた試験も試みた。それらの結果を表3に示す。

ISO規格の試験法では塗膜を粉碎したあと0.07mol/L塩酸を用いて37 $^{\circ}\text{C}$ 1時間振とう、1時間静置で溶出を行う。この試験条件ではいずれの塗料でも溶出が見られ、カドミウムは310及び910mg/kg、鉛は320及び480mg/kgであった。

アクリル樹脂塗料の方が塩化ビニル樹脂塗料よりも溶出しやすく、カドミウムでは3倍、鉛では1.5倍であった。これらの溶出量は含有量の30~90%に相当し、溶出というよりも抽

表3. ISO規格に準拠した溶出試験結果

測定元素	試料	水	4%酢酸	0.07mol/L塩酸
カドミウム	塩化ビニル樹脂塗料	53	850	310
	アクリル樹脂塗料	< 5	950	910
鉛	塩化ビニル樹脂塗料	< 5	370	320
	アクリル樹脂塗料	< 5	220	480

単位：mg/kg（試料の重量当たり）

出に近い試験であるといえる。また、いずれの塗料においても、カドミウム、鉛ともに、溶出限度値の75または90 mg/kgを3.5~12倍超過しており、明らかに違反となった。

一方、溶出溶媒を4%酢酸とした場合にも高い溶出がみられた。0.07mol/L塩酸と比較すると、アクリル樹脂塗料の鉛で約1/2であったが、それ以外は4%酢酸の方が高く、塩化ビニル樹脂塗料のカドミウムでは溶出量は2.5倍を示した。塗膜を粉碎した場合には4%酢酸は0.07mol/L塩酸と同等かそれ以上の溶出力があることが示された。

溶出溶媒を水とした場合には塩化ビニル樹脂塗料でカドミウム53mg/kgの溶出が認められた。しかし、それ以外の鉛やアクリル樹脂塗料では溶出はみられなかった。カドミウムとして添加した炭酸カドミウムは水には不溶であり、塩化ビニル樹脂塗料で溶出した理由は不明である。

アクリル樹脂塗料のカドミウム及び塩化ビニル樹脂塗料の鉛では4%酢酸と0.07mol/L塩酸でほぼ同じ溶出量が得られているが、塩化ビニル樹脂塗料のカドミウムとアクリル樹脂塗料の鉛では逆の結果が得られている。これらが塗料、金属、溶媒の組み合わせにより生じたものか、試料の均一性や固化の程度等により生じたのかは不明であるが、ばらつきを生じやすいことが推測される。

3) 食衛法の規格とISO規格の比較

塩化ビニル樹脂塗料とアクリル樹脂塗料の2種類に1000mg/kgという大量のカドミウムまたは鉛を添加して塗膜を作成し、食品衛生法とISO規格で試験を行った場合にそれぞれの規格において合格となるかどうかを比較した。

食衛法の溶出試験では、いずれの樹脂のいずれの金属も溶出せず、規格値と溶出量のマージン10倍以上で合格となった。

一方、ISO規格では2種類の塗料のカドミウム、鉛ともに 3.5~12倍の限度値超過となり、すべて違反となった。含有量と溶出量が相関すると仮定すれば、カドミウムは塩ビ樹脂塗料で240mg/kg、アクリル樹脂塗料で90mg/kg、鉛はそれぞれ280mg/kg及び200mg/kg含有していれば溶出限度値を超過すると推定される。

このように溶出力と規格値の両方を加味して比較すると、ISO規格は食品衛生法の規格より少なくとも35倍以上厳しい規格であることが確認された。

食衛法では口に入れてなめるということを想定しているため、塗膜のまま唾液に相当する水を用いて試験をしており、ISO規格ではかじって塗膜片を飲み込み、胃液で溶出することを想定しているため、粉碎し希塩酸で試験を行っている。この相違が両者の溶出量に表れていると言える。

また、ISO規格の溶出限度値は数値としては高いが、食品衛生法のように塗装の表面積あたりに換算すると下記ようになる。すなわち、今回の試験に用いたように100 cm²につき0.8gの塗料を塗布し、その乾燥重量が55%とすると、1cm²あたりの塗膜は4.4 mgである。ISO規格の限度値であるカドミウム75 mg/kg、鉛90 mg/kgの場合、塗膜4.4 mg中にそれぞれ0.33及び0.40 mg存在しており、1 cm²あたり2 mLの溶媒中の濃度としては0.17及び0.20 mg/mLとなる。この数値は現行の食衛法のカドミウムの0.5 mg/mL、重金属試験の鉛として1 mg/mLと比較しても低い値となる。

以上のことから、ISO規格による塗装中のカドミウム及び鉛の溶出試験は、現行の食衛法の塩化ビニル樹脂塗料の規格よりも、試験方法、規格値ともにより厳しい規格といえる。

2. 木製玩具中の揮発性物質

1) 測定対象物質と測定法

2005年の国民生活センターの報告において、木製で塗料を使用した玩具でにおいが強く不快なものについては、揮発性有機化合物のうちトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの検出量が高い傾向がみられたと記載されている³⁾。

揮発性有機化合物（揮発性物質）とは常温常圧で大気中に容易に揮発する化学物質のことであり、多数の物質が存在する。そのうち、健康に被害をおよぼす可能性がある物質については、その含有量が大气、室内空気、土壌、水質などにおいて法的に規制されている。

食品衛生法のポリスチレン製器具・容器包装では、スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン及びプロピルベンゼンの材質中残存量が規制されている。しかし、玩具ではこれらの規制はない。

一方、2005年に設定された欧州標準規格 EN 71-9²⁾では玩具中の規制物質として、2D モノマー、2E 溶剤（移染性）、2F 溶剤（吸入）などの項目で揮発性物質を挙げている。ただし、これらは主にポリマーや繊維製玩具を対象としており、木製玩具は対象とはなっていない。

今回は室内空気等で規制されている化合物やEN71-9に記載されている化合物のうち、標準品を入手できた34化合物について検討を行った。

キシレンは、GC/MSによりメタ体とパラ体が分離しなかったため、揮散試験法、溶出試験法ともに合計として測定した。

また揮散試験法では、ジクロロメタンやジクロロエタンが抽出溶媒の近傍のため測定できず、またブロモジクロロメタンやブロモフォルムも検出できなかった。

一方溶出試験法においては、2-エトキシエ

タノール、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテートとビス(2-エトキシエチル)アセテートが測定出来なかった。これらの化合物は水溶性が高いため、水溶液から気相への分散が小さかったためと推測される。

以上より揮散試験法及び溶出試験法で測定可能な各29化合物の定量イオン、保持時間及び定量下限を検討し表4及び表5に示した。ただし、溶出試験法のシクロヘキサン、ニトロベンゼン、イソホロンは定量下限が1µg/mLと高く、検出感度として不十分なため定量を行わなかった。

試験法として、揮散試験法はテドラーバッグ中に試料とパッシングサンプラーを入れて密封し、室温で24時間放置して、バッグ中に揮散した揮発性物質を捕集した。テドラーバッグは新品であってもフェノール臭がするものがあつたため、空試験を行い測定対象物質が含まれていないことを確認した。

溶出試験法は食品衛生法のおもちゃの規格基準に準じ、表面積1cm²あたり2mLの水を用い40°Cで30分間放置した。また、より脂溶性の化合物も分析するため、溶出溶媒を20%エタノールとした溶出試験法も検討した。

2) 木製玩具中の揮発性物質の調査

① 測定対象玩具

表6に示す30種類の木製玩具を測定対象試料とした。これらの試料は揮発性物質に懸念があるような安価な玩具を中心に収集した。

これらの多くは木材、いわゆる木で作られているが、薄い板を接着剤で貼り合わせた合板、木材のチップを接着剤で固めたボードもしばしば用いられている。また、No. 14の積み木の材質はコルクであった。

木製玩具における揮発性物質の発生源としては主に接着剤と塗装が考えられる。接着剤としては、前述の合板やボードで成形のため

表 4. 揮散法における定量イオン、保持時間及び定量下限

化合物名	定量イオン (m/z)	保持時間 (分)	定量下限 ($\mu\text{g/mL}$)
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	61	3.53	0.1
Hexane	57	3.63	0.1
Chloroform	83	3.69	1.0
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	62	4.08	1.0
1,1,1-Trichloroethane	97	4.23	1.0
Benzene	78	4.48	1.0
Tetrachloromethane	117	4.57	1.0
1,2-Dichloropropane	63	4.97	1.0
Trichloroethylene	130	5.09	1.0
2-Ethoxyethanol	31	5.26	0.1
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	75	5.63	1.0
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	75	5.97	0.1
1,1,2-Trichloroethane	97	6.08	1.0
Toluene	91	6.29	0.1
Dibromochloromethane	129	6.54	1.0
Tetrachloroethylene	166	7.02	1.0
2-Methoxyethyl acetate	43	7.08	0.1
Ethylbenzene	91	7.83	0.1
<i>m,p</i> -Xylene	91	7.92	0.2
Cyclohexanone	55	8.04	0.1
2-Ethoxyethyl acetate	43	8.13	0.1
Styrene	104	8.23	0.1
<i>o</i> -Xylene	91	8.28	0.1
Bis(2-methoxyethyl) ether	59	8.77	0.1
Mesitylene	105	9.37	0.1
1,4-Dichlorobenzene	146	9.93	1.0
Nitrobenzene	77	10.73	0.1
Isophorone	82	11.24	0.1
Tetradecane	57	14.47	0.1

表5. 溶出法による定量イオン、保持時間及び定量下限

化合物名	定量イオン (m/z)	保持時間 (分)	定量下限 (µg/mL)	
			水	20%エタノール
1,1-Dichloroethene	61	3.55	—	—
Dichloromethane	49	3.72	0.01	0.01
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	61	5.71	0.001	0.001
Hexane	57	5.85	0.001	0.001
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	62	6.02	0.01	0.01
Chloroform	83	6.47	0.001	0.001
1,1,1-Trichloroethane	97	8.12	0.001	0.001
Tetrachloromethane	117	8.84	0.01	0.01
Benzene	78	8.92	0.01	0.01
1,2-Dichloropropane	63	10.10	0.01	0.01
Bromodichloromethane	83	10.27	0.01	0.01
Trichloroethylene	130	10.40	0.01	0.01
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	75	11.46	0.01	0.01
1,1,2-Trichloroethane	97	12.19	0.001	0.001
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	75	12.20	0.01	0.01
Toluene	91	12.68	0.001	0.001
Dibromochloromethane	129	13.10	0.01	0.01
Tetrachloroethylene	166	14.02	0.01	0.01
Ethylbenzene	91	15.12	0.001	0.001
Bromoform	173	15.43	0.01	0.01
<i>m,p</i> -Xylene	91	15.43	0.002	0.002
Cyclohexanone	55	15.82	1*	1*
Styrene	104	15.88	0.01	0.01
<i>o</i> -Xylene	91	15.97	0.01	0.01
Mesitylene	105	17.47	0.001	0.001
1,4-Dichlorobenzene	146	18.12	0.01	0.01
Nitrobenzene	77	19.28	1*	1*
Isophorone	82	19.82	1*	1*
Tetradecane	57	22.41	0.01	0.01

*定量下限が高く感度が不十分なため定量は行わなかった。

表6. 測定対象玩具

No	試料名	材質	組立用 接着剤	塗装	ST マーク	におい
1	けん玉	木		一部	無	酸性臭
2	だるま落とし	木		全面	無	
3	こま	木		全面	無	
4	輪投げ	木		全面	無	
5	パズル	合板		一部	無	溶剤臭
6	積み木	木		全面	無	溶剤臭
7	パズル	木		全面	有	溶剤臭
8	標識	木	有	一部	有	
9	ままごと	合板、木	有	全面	有	溶剤臭
10	乗り物玩具	木	有	全面	無	
11	パズル	合板		一部	無	溶剤臭
12	パズル	合板		一部	無	甘酸っぱい
13	積み木	木		全面	無	溶剤臭
14	積み木	コルク		焼付	有	
15	カスタネット	木		全面	無	
16	だるま落とし	木		全面	無	カビ臭
17	けん玉	木		全面	無	溶剤臭
18	人形	木	有	全面	無	
19	こま	ボード		全面	無	酸性臭
20	人形	木		全面	無	
21	パズル	木		全面	無	溶剤臭
22	だるま落とし	木		全面	無	酸性臭
23	標識	木	有	一部	無	
24	カスタネット	木		全面	無	
25	縄跳び	木		全面	無	カビ臭
26	万華鏡	木		全面	無	酸性臭
27	動物玩具	ボード	有	全面	無	甘酸っぱい
28	積み木	木	有	全面	無	
29	動物玩具	木	有	全面	無	
30	動物玩具	木		全面	無	

に使用されているほか、玩具の組立のためにも使用される。それらを使用しているものは、組立用接着剤の欄に「有」として示した。合板、ボード、組立用として接着剤を使用している玩具は12検体（40%）であった。

塗装についてはすべての玩具に施されていたが、一部であるのか全面であるのかを区別した。コルクについては焼き付けが行われていた。全面塗装の玩具は23検体（77%）であった。

また、日本玩具協会が定めるSTマークを表示したものは4検体（13%）のみであった。我が国の玩具全体でのSTマーク取得率はおよそ70%であるが、安価な玩具や問題がありそうな玩具では取得していないものが多いと思われる。

これらの玩具を開封した際に特異なおいがあったものについても溶剤臭、酸性臭、カビ臭、甘酸っぱいとその特徴を記載した。

② 揮散試験法による揮発性物質の揮散量

揮散試験法により玩具からの揮散が確認された化合物について揮散量を表7に示した。これはバッグに入れた1試料あたりの揮散量である。なお、表4に示す化合物のうちここに示されていない21化合物はいずれも検出されなかった。

検出頻度が高かったのはシクロヘキサノンとトルエンで、それぞれ27検体（90%）及び23検体（77%）であった。また揮散量が高いのもこの2化合物で、トルエンでは最高53.0 µg、1 µg以上のものが11検体、シクロヘキサノンでは最高49.8 µg、1 µg以上のものが16検体であった。

そのほかに、エチルベンゼンが11検体、*o*-キシレンが7検体、*m,p*-キシレンが5検体から検出され、そのほかに2-エトキシエタノール、2-エトキシエチルアセテート及びイソホロンが各3検体から検出された。

No. 6の積み木はトルエンが最高量の53.0 µg検出されたほか、エチルベンゼン、キシレン、シクロヘキサノンが検出されており、合計すると69.3 µgとなった。この玩具は接着剤を使用しておらず、全面に塗装されていることから、いずれの化合物も塗料由来と判断される。そのほかにも接着剤を使用していないNo. 21やNo. 24でも比較的高い値が検出されていることから、トルエンは主に塗料由来ではないかと推測される。

一方、シクロヘキサノンが特に高かったNo. 9とNo. 5はいずれも合板を使用しており、合板の接着剤由来の可能性もあるが、No. 21は接着剤を使用しておらず、塗料に由来するのではないかと推測された。

EN 71-9では合成樹脂や繊維製玩具中の揮発性溶剤の揮散量を制限している。今回揮散量が高かったトルエンの限度値は260 µg/m³、シクロヘキサノンは136 µg/m³である。測定に用いた1試料が1 m³の空間に存在するとすれば、No. 6のトルエンは限度値の20%、No. 9のシクロヘキサノンは37%に相当する。ただし、EN ではこの揮散性溶媒の試験法をまだ確立していないので、比較が可能かどうか不明である。EN 71-11 付録A（参考）揮発性モノマー及び溶剤の分析法によれば、A1. 静的ヘッドスペースGC/MS法では90°C45分、A2. 熱脱着-GC/MS法では40°C15分加熱しており、今回の室温24時間の試験よりも高い測定値が得られると考えられる。

表7では1試料あたりの揮散量を示したが、玩具の大きさによる影響を強く受ける。そこで、食品衛生法の溶出試験と同様に表面積あたりに換算した揮散量を表8に示した。試料1検体あたりでは高い揮散量を示したトルエンのNo. 6やシクロヘキサノンのNo. 5やNo. 9は3番目以下となり、同程度に揮散する玩具がいくつか見られることがわかる。すな

表7. 揮散法による揮発性物質の揮散量（1試料あたり）

No	2-Ethoxy ethanol	Toluene	Ethyl benzene	<i>m, p</i> -Xylene	Cyclo hexanone	2-Ethoxy ethylacetate	<i>o</i> -Xylene	Isophorone
1	N. D.	0.6	N. D.	N. D.	0.6	N. D.	N. D.	N. D.
2	N. D.	0.6	N. D.	N. D.	1.4	N. D.	N. D.	N. D.
3	N. D.	1.7	0.6	1.5	0.3	N. D.	0.3	N. D.
4	N. D.	1.0	N. D.	N. D.	1.3	N. D.	N. D.	N. D.
5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	32.7	N. D.	N. D.	N. D.
6	N. D.	53.0	5.5	6.3	1.1	N. D.	3.4	N. D.
7	N. D.	0.8	0.4	0.8	1.2	N. D.	0.5	N. D.
8	5.8	0.6	N. D.	N. D.	0.3	0.7	N. D.	N. D.
9	N. D.	1.0	0.2	N. D.	49.8	N. D.	N. D.	1.0
10	0.8	1.5	0.3	N. D.	0.9	0.3	N. D.	N. D.
11	N. D.	4.1	0.5	0.6	0.4	N. D.	0.3	N. D.
12	1.4	3.5	N. D.	N. D.	1.3	14.3	N. D.	0.3
13	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.5	N. D.	0.3	N. D.
14	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	3.4	N. D.	N. D.	0.3
15	N. D.	0.6	0.5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
16	N. D.	0.9	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
17	N. D.	0.3	N. D.	N. D.	0.3	N. D.	N. D.	N. D.
18	N. D.	0.3	N. D.	N. D.	6.4	N. D.	N. D.	N. D.
19	N. D.	10.9	1.4	1.2	0.5	N. D.	0.9	N. D.
20	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
21	N. D.	11.7	1.1	N. D.	8.5	N. D.	N. D.	N. D.
22	N. D.	0.8	N. D.	N. D.	3.5	N. D.	N. D.	N. D.
23	N. D.	2.2	0.4	N. D.	0.8	N. D.	N. D.	N. D.
24	N. D.	2.6	0.5	N. D.	0.4	N. D.	0.5	N. D.
25	N. D.	0.2	N. D.	N. D.	0.8	N. D.	N. D.	N. D.
26	N. D.	0.9	N. D.	N. D.	1.2	N. D.	N. D.	N. D.
27	N. D.	0.2	N. D.	N. D.	0.9	N. D.	N. D.	N. D.
28	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	4.5	N. D.	N. D.	N. D.
29	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.0	N. D.	N. D.	N. D.
30	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	2.2	N. D.	N. D.	N. D.
LOD	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1

単位：μg
LOD：定量下限