

可能な限り絞りだした。4%になるように酢酸を添加し、0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過したものを LC/MS/MS により測定した。

## 2) ナイロン製玩具のアミン類残存量

硬質のナイロン製玩具は液体窒素中で粉碎し、ひも及び面ファスナーは細切したものを試料とした。試料 50 mg を 50 mL 容スクリーキャップ付きガラス試験管にとり、以下 1) ポリウレタン製玩具のアミン類測定と同様に操作し、LC/MS/MS により測定した。

## 3) 繊維製玩具のアミン類溶出量

試料 10  $\text{cm}^2$  を採取し、40°C に加温した水 5 mL を加え 40°C の水浴中で 30 分間放置した。試験後、試料に吸収された水をガラス試験管の壁に押し付けるようにして可能な限り絞りだした。4%になるように酢酸を添加し、0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過したものを LC/MS/MS により測定した。

## 4) 繊維製玩具の着色料の確認

前項において試験溶液に着色が認められた試料について、EN71 に準じ着色料の試験を行った。細切した試料 0.5 g を 50 mL 容スクリーキャップ付きガラス試験管にとり、エタノール 10 mL を加え超音波発生装置の水中に 15 分間放置した。得られた抽出液をガラスフィルターでろ過し、校正目盛付きのガラス濃縮管に移したのち、窒素気流下で 1 mL に濃縮したものを LC/TOF-MS により測定した。

## 7. 検量線の作成

アミン類混合標準溶液は LC/MS/MS、着色料混合標準溶液は LC/TOF-MS で測定し、得られた各化合物の定量イオンのピーク面積を用いて絶対検量線法により検量線を作成した。

## C. 研究結果と考察

### 1. アミン類試験法の検討

EU が定める発ガン性のカテゴリー 1A、1B もしくは 2 に属する芳香族第一級アミン類 32 種類を表 5 に示した。それらのうち、定量が困難な 4 種類を除いた 28 種類を測定対象とした。

試験方法は前報<sup>3)</sup>に従った。また、LC/MS/MS 分析におけるコーン電圧及びコリジョンエネルギーは各アミン類のプロダクトイオンのピーク面積が最も大きくなる値に設定した。各アミン類の保持時間、定量イオン、コーン電圧、コリジョンエネルギー及び定量限界を表 5 に示した。アミン類はお互いに定量時の干渉は見られず同時定量が可能であった。また、定量限界はいずれも試験溶液あたり 1~5 ng/mL であった。

前報で測定対象ではなかった 2,4-ジアミノアニソール、2-メトキシアミンなど 20 種類のアミン類についても本法が適用可能か確認するため、ポリウレタン製玩具 2 検体 (PU12 及び PU23) とナイロン製玩具 1 検体 (PA1) にアミン類を 2  $\mu\text{g/g}$  及び 10  $\mu\text{g/g}$  となるように添加し回収試験を行った (表 7)。

ポリウレタン製玩具では 2,4-ジアミノアニソール (DAA)、4,4'-チオジアニリン (SA)、3-アミノ-9-エチルカルバゾール (AEC) など一部で回収率が 50%未満、相対標準偏差が 15%以上のものがあつたが、それ以外の回収率はほぼ 70%~115%、相対標準偏差は 10%未満と良好な結果が得られた。

一方ナイロン製玩具でも、AEC、4-アミノビフェニル (4AP)、2-アミノ-4-ニトロトルエン (ANT) など一部で回収率が 50%未満、相対標準偏差が 15%以上のものがあつたが、それ以外の回収率はほぼ 70%~110%、相対標準偏差は 10%未満と良好な結果が得られた。

表7 アミン類の添加回収率

アミン	ポリウレタン (PU12)		ポリウレタン (PU23)		ナイロン (PA1)	
	2 µg/g	10 µg/g	2 µg/g	10 µg/g	2 µg/g	10 µg/g
2,6-TDA	-*	71 ± 8	72 ± 5	72 ± 5	104 ± 6	94 ± 9
DAA	48 ± 13	74 ± 12	25 ± 14	33 ± 21	55 ± 9	72 ± 10
2,4-TDA	-*	106 ± 22	42 ± 12	49 ± 10	81 ± 9	82 ± 3
ANL	76 ± 12	78 ± 5	69 ± 17	69 ± 8	76 ± 12	68 ± 8
NDA	59 ± 15	89 ± 15	48 ± 25	76 ± 14	77 ± 12	97 ± 7
BZD	89 ± 5	97 ± 4	51 ± 13	57 ± 4	89 ± 3	99 ± 3
OA	88 ± 3	91 ± 1	49 ± 5	51 ± 1	91 ± 2	93 ± 2
CHA	91 ± 6	88 ± 4	97 ± 4	96 ± 6	95 ± 15	88 ± 4
MOA	79 ± 3	79 ± 3	72 ± 4	78 ± 8	76 ± 9	76 ± 8
TD	76 ± 5	85 ± 3	70 ± 4	80 ± 9	71 ± 9	78 ± 7
4,4'-MDA	85 ± 2	88 ± 1	71 ± 3	56 ± 3	94 ± 1	90 ± 2
CA	83 ± 3	86 ± 8	72 ± 6	78 ± 10	86 ± 8	70 ± 6
MOBZ	69 ± 8	72 ± 6	69 ± 6	56 ± 5	62 ± 7	69 ± 10
MBZ	78 ± 9	73 ± 13	73 ± 13	51 ± 3	84 ± 8	88 ± 2
DABP	74 ± 2	96 ± 4	45 ± 7	96 ± 4	82 ± 17	88 ± 4
CR	79 ± 5	61 ± 7	74 ± 7	55 ± 5	62 ± 7	44 ± 6
SA	90 ± 3	92 ± 3	48 ± 5	53 ± 5	82 ± 4	82 ± 2
TMA	97 ± 4	95 ± 5	83 ± 7	84 ± 7	93 ± 8	93 ± 6
AEC	71 ± 6	80 ± 3	42 ± 9	44 ± 9	33 ± 2	34 ± 4
CTD	82 ± 4	86 ± 4	80 ± 7	81 ± 7	56 ± 9	62 ± 9
2NA	74 ± 11	66 ± 5	78 ± 11	64 ± 6	89 ± 19	80 ± 9
4AP	88 ± 2	86 ± 4	71 ± 6	71 ± 2	44 ± 5	47 ± 3
ANT	91 ± 7	80 ± 12	92 ± 7	84 ± 8	43 ± 18	52 ± 7
CBZ	107 ± 11	107 ± 3	102 ± 6	92 ± 6	104 ± 9	103 ± 1
CMDA	115 ± 6	106 ± 2	96 ± 6	94 ± 3	111 ± 2	107 ± 3
AAB	107 ± 5	95 ± 3	76 ± 2	68 ± 4	103 ± 4	94 ± 2
AAT	104 ± 3	106 ± 4	97 ± 3	100 ± 6	86 ± 5	95 ± 4
2AP	88 ± 3	87 ± 7	79 ± 9	76 ± 8	88 ± 8	83 ± 7

数値は5試行の平均値±相対標準偏差(%)、\*:- 添加量に対し残存量が多いため計算せず

材質あたりの定量限界は0.2~1 µg/gであり、EUで定めているカテゴリー1A及び1Bに属する化合物の濃度限度値である0.1%の1/1,000以下まで定量可能であった。

## 2. ポリウレタン製玩具のアミン類

### 1) 残存量

ウレタンフォーム、合成皮革、ウレタンゴムなどのポリウレタン製玩具34検体のアミン類残存量を表8に、検出されたアミン類の構造を図2に示した。

最も検出頻度や残存量が高かったのは、2,6-

トリレンジアミン(2,6-TDA)及び2,4-トリレンジアミン(2,4-TDA)で、12検体から2,6-TDAが2.1~19.7 µg/g、2,4-TDAが7.6~39.6 µg/g検出された。次いで、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(4,4'-MDA)が9検体から0.2~8.7 µg/g検出された。また、アニリン(ANL)も1検体から0.4 µg/g検出された。

2,6-TDA及び2,4-TDAが検出された試料はいずれもウレタンフォームであった。またこれらの残存比は1:2.0~4.6で大部分が1:2の割合で検出された。前報<sup>3)</sup>において果物緩衝剤用及び洗浄用のスポンジから2,6-TDA及び

表8 ポリウレタン製玩具の芳香族第一級アミン類残存量

試料番号	色	材質の種類	2,6-TDA	2,4-TDA	ANL	4,4'-MDA
PU1	ベージュ	UF	12.8	26.3	ND	ND
PU2	乳白	UF	13.3	28.2	ND	ND
PU3	ピンク	UF	9.7	19.1	ND	ND
PU4	乳白	UF	3.9	8.7	ND	ND
PU5	白	UF	6.7	16.7	ND	ND
PU6	グレー	UF	6.1	12.2	ND	ND
PU7	グレー	UF	19.7	39.6	ND	ND
PU8	白	UF	2.1	9.7	ND	ND
PU9	白	UF	12.8	28.4	ND	ND
PU10	薄黄	UF	5.1	10.8	ND	ND
PU11	黄	UF	7.6	17.1	ND	ND
PU12	黒	UF	3.6	7.6	ND	ND
PU13	青	UF	ND	ND	ND	4.6
PU14	白	UF	ND	ND	ND	8.7
PU15	薄黄	UF	ND	ND	0.4	3.0
PU16a	白	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU16b	緑	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU17a	白	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU17b	緑	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU17c	オレンジ	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU18a	青	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU18b	赤	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU18c	黄	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU18d	ピンク	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU18e	緑	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU18f	オレンジ	合成皮革	ND	ND	ND	ND
PU19	ピンク	合成皮革	ND	ND	ND	0.9 (9.4)
PU20	白	合成皮革	ND	ND	ND	0.8 (8.3)
PU21	赤&白	合成皮革	ND	ND	ND	0.8 (8.2)
PU22	黒	合成皮革	ND	ND	ND	0.4 (4.0)
PU23a	ピンク	合成皮革	ND	ND	ND	0.4 (3.7)
PU23b	白&黄	合成皮革	ND	ND	ND	0.2 (2.0)
PU24	透明	ゴム	ND	ND	ND	ND
PU25	透明	ゴム	ND	ND	ND	ND
	定量限界		0.2	0.2	0.2	0.2

単位：μg/g、ND：定量限界未満、

材質の種類 UF：ウレタンフォーム、ゴム：ウレタンゴム

( )：合成皮革中の重量比を10%としてウレタンフォームあたりの含有量を算出した

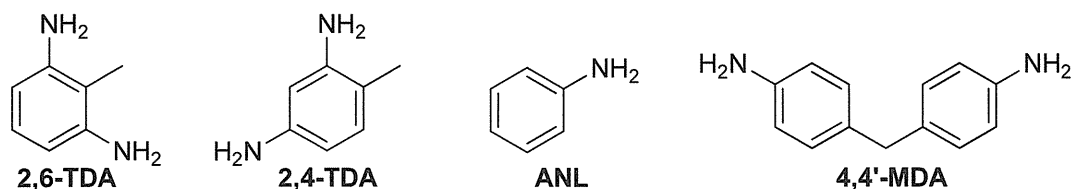


図2 2,6-TDA, 2,4-TDA, ANL, 4,4'-MDA の構造

2,4-TDA が 4~59 µg/g 検出され、残存比は 1 : 1.8~2.5 であったが、今回の結果はこれらとほぼ同程度と考えられた。

4,4'-MDA が検出された試料は密度が高いウレタンフォームもしくは合成皮革であった。これらの製品は 4,4'-ジアミノジフェニルメタンジイソシアネートを原料としていることが示された。残存量は試料重量あたりウレタンフォームで 3.0~8.7 µg/g、合成皮革で 0.2~0.9 µg/g であり、合成皮革の方が低い値を示した。しかし、合成皮革は PVC と繊維の間に薄いウレタンフォーム層があり、試料全体に対するウレタンフォームの重量比はおよそ 10~20% であった。重量比を 10% とすると、合成皮革のウレタンフォームあたりの残存量はおよそ 2.0~9.4 µg/g であり、ウレタンフォーム製玩具とほぼ同程度であった。

## 2) 溶出量

ウレタンフォームのうち試料量が十分にあった PU1 及び 8 を除く 13 検体について溶出試験を実施した。残存が認められた 4 種類のアミン類 (2,6-TDA, 2,4-TDA, ANL 及び 4,4'-MDA) の重量当たりの溶出量 (µg/g) を

表 9 ウレタンフォームの芳香族第一級アミン類溶出量

試料番号	2,6-TDA	2,4-TDA	ANL	4,4'-MDA
PU2	ND	ND	ND	ND
PU3	ND	ND	ND	ND
PU4	ND	ND	ND	ND
PU5	ND	ND	ND	ND
PU6	ND	ND	ND	ND
PU7	ND	ND	ND	ND
PU9	ND	ND	ND	ND
PU10	ND	ND	ND	ND
PU11	ND	ND	ND	ND
PU13	ND	ND	ND	ND
PU14	ND	ND	ND	0.4
PU15	ND	ND	ND	ND
定量限界	0.2	0.2	0.2	0.2

単位：µg/g, 数値は 3 試行の平均値, ND : 定量限界未満

表 9 に示した。その結果、PU14 から 4,4'-MDA が 0.4 µg/g 溶出したのみで、それ以外のいずれの試料、いずれのアミンにおいても溶出は認められなかった。

一方、合成皮革については、PU19、20、21、23a、23b の 5 試料を PVC や繊維と積層した状態で溶出試験を行った。合成皮革の表面積当たりの溶出量を測定したところ、PU19 及び PU20 から溶出が認められ、溶出量は 4 及び 8 ng/cm<sup>2</sup> であった (表 10)。ポリウレタン層の重量比は試料全体の 10~20% 程度であることから 10% として重量当たりの溶出量を求めたところ、1.3 及び 2.5 µg/g となり、ポリウレタンフォームよりも合成皮革のポリウレタンの方が溶出しやすいことが示された。

しかし、今回は浸漬法により溶出試験を行ったが、乳幼児がなめたり口に入れる可能性のあるのは PVC でコーティングされた製品表面であることから、アミン類が PVC を透過して溶出することはないと推測される。ただし、乳幼児が噛むなどにより容易に穴があく可能性があるため、内部のポリウレタン層のアミンについても留意する必要がある。

表 10 合成皮革の 4,4'-MDA 溶出量

試料番号	4,4'-MDA	
	表面積 当たり (ng/cm <sup>2</sup> )	重量 当たり (µg/g)
PU19	4	1.3
PU20	8	2.5
PU21	ND	ND
PU23a	ND	ND
PU23b	ND	ND
定量限界	2	0.7

数値は 3 試行の平均値, ND : 定量限界未満  
ng/cm<sup>2</sup> から µg/g への換算は合成皮革中のウレタンフォームの重量比を 10% として算出した

### 3. ナイロン製玩具のアミン類

ナイロン製玩具としては、電車玩具の接続部や人形のパーツ等の硬質ナイロン、ナイロン繊維、ひも、面ファスナーなどがあつた。材質試験では、抽出効率を高めるため硬質ナイロンは液体窒素中で粉碎し、ひも及び面ファスナーは細切したものを試料とした。

ナイロン製玩具 8 検体を測定した結果、いずれのアミン類も検出されず、アミン類の残存は認められなかつた。なお、各アミンの定量限界は材質当たり 0.2 µg/g であつた。

### 4. 繊維製玩具のアミン類及び着色料

#### 1) 試験法の検討

繊維製玩具としてポリエステル製玩具 34 検体及び綿製玩具 9 検体（ポリエステルとの混紡を含む）のアミン類及び着色料を測定した。

食品衛生法では着色料の試験は浸出用液に水を用いた溶出試験であり、着色の有無を目視で判定することとなっている。また、食品添加物である着色料は使用しても良いこととなっているが、着色料の同定法については定められていない。

一方、EN71 では 16 種類の着色料及び 9 種類の芳香族第一級アミン類に対して、初回試験と最終試験が示されている。初回試験では人工汗及び人工唾液を用いて試験を行い、色落ち（3 級以下）が認められた製品については着色料とアミン類の最終試験を行う<sup>6),7)</sup>。着色料の最終試験は細切した試料にエタノールを加え 15 分間超音波抽出し、得られた抽出液を 1 mL まで空気もしくは窒素気流下で濃縮した後、HPLC、LC/MS もしくは LC/MS/MS で分析する。またアミン類の最終試験は、細切した試料に水を加え 30 秒間振とう抽出し、得られた抽出液を *t*-ブチルメチルエーテルに転溶した後、GC/MS で分析する。

今回は食品衛生法に準じて浸出用液は水を

用い、試験条件は食品衛生法より長い 40°C30 分の溶出試験を行った。試験溶液中のアミン類を LC/MS/MS により測定し、さらに試験溶液の着色を観察し、着色が認められた場合は EN71 に準じて試験溶液を調製し、LC/TOF-MS により測定した。Acid Red 26 はネガティブモードで測定し、その他の着色料はポジティブモードで測定した。ただし、Disperse Blue 1 は標準品の純度が低い上に感度が悪く、20 µg/mL の標準溶液でも検出できなかったため測定対象から除外した。したがって 15 種類の着色料を測定対象とした。LC/TOF-MS における各着色料の保持時間、定量イオン、定量限界を表 6 に示した。

各着色料について定量時の干渉は見られず LC/TOF-MS による同時定量が可能であつた。試験溶液の定量限界は 0.1~5 µg/mL であり、材質あたりに換算すると 0.02~1 µg/g で、CMR 物質のカテゴリ-1A、1B 及び 2 に属する化合物の濃度限度値（0.1%）の 1/1,000 以下、EN71 における各着色料の規制限度値（Action limit, 10 µg/g）の 1/10 以下まで定量可能であつた。

#### 2) アミン類

ポリエステル製玩具 34 検体及び綿製玩具 9 検体の溶出試験の結果を表 1 1 に示した。試験溶液中のアミン類はいずれも定量限界未満で、水への溶出は認められなかつた。

#### 3) 着色料

表 1 1 に試験溶液の着色の有無の判定結果を示した。ポリエステル製玩具の試験溶液ではいずれも着色は認められなかつた。しかし、綿製玩具のうち、黄（CT3）、青とグレーのチェック柄（CT7）及びデニム生地（CT9）の 3 検体の試験溶液に着色が認められた。

これら 3 検体について EN71 に従い着色料の試験を行ったところ、試料 CT 3 から Solvent

表 1 1 ポリエステル及び綿製玩具のアミン類の溶出量、試験溶液の着色の有無及び着色料残存量

試料番号	色	アミン類の溶出	着色の有無	着色料残存量
PE 1a	ピンク	全て ND	×	—
PE 1b	ピンク	全て ND	×	—
PE 1c	ピンク	全て ND	×	—
PE 1d	黄	全て ND	×	—
PE 2a	茶	全て ND	×	—
PE 2b	ベージュ	全て ND	×	—
PE 2c	赤	全て ND	×	—
PE 2d	赤	全て ND	×	—
PE 2e	オレンジ	全て ND	×	—
PE 2f	青	全て ND	×	—
PE 2g	緑	全て ND	×	—
PE 3a	黒	全て ND	×	—
PE 3b	青	全て ND	×	—
PE 3c	茶	全て ND	×	—
PE 3d	ベージュ	全て ND	×	—
PE 3e	黄	全て ND	×	—
PE 4a	白	全て ND	×	—
PE 4b	白	全て ND	×	—
PE 4c	白	全て ND	×	—
PE 5a	黒	全て ND	×	—
PE 5b	ベージュ	全て ND	×	—
PE 5c	ピンク	全て ND	×	—
PE 6a	黄	全て ND	×	—
PE 6b	青	全て ND	×	—
PE 7a	黒	全て ND	×	—
PE 7b	青	全て ND	×	—
PE 7c	ベージュ	全て ND	×	—
PE 8	黄	全て ND	×	—
PE 9a	茶	全て ND	×	—
PE 9b	ピンク	全て ND	×	—
PE 9c	青	全て ND	×	—
PE 10a	赤	全て ND	×	—
PE 10b	黄	全て ND	×	—
PE 10c	緑	全て ND	×	—
CT 1	ピンク	全て ND	×	—
CT 2	青	全て ND	×	—
CT 3	黄	全て ND	○	SY1 (0.02 µg/g) BR9 (0.02 µg/g)
CT 4	茶&白	全て ND	×	—
CT 5	オレンジ&白	全て ND	×	—
CT 6	ベージュ	全て ND	×	—
CT 7	青&グレー	全て ND	○	全て ND
CT 8	白	全て ND	×	—
CT 9	濃紺	全て ND	○	全て ND

アミンの溶出 全て ND：すべてのアミン類が表 5 の定量限界未満

着色の有無 ×：着色なし、○：着色あり

着色料残存量 —：試験せず、SY1：Solvent Yellow 1、BR9：Basic Red 9、

全て ND：全ての着色料が表 6 の定量限界 (µg/g) 未満

Yellow 1 及び Basic Red 9 が検出され、残存量はともに 0.02 µg/g であった。Solvent Yellow 1 及び Basic Red 9 の残存量は EN71 における着色料の規制限度値 (Action limit, 10 µg/g) に比べ 1/500 と十分低い値であった。またこれらの着色料は CMR 物質の発ガン性カテゴリー1B に属する物質であったが、CMR 物質の濃度限度値 (0.1%) に比べると 1/50,000 となり、はるかに低い値であった。

一方、試料 CT 7 及び 9 ではいずれの着色料も定量限界未満であった。

#### D. 結論

EU の玩具安全指令において使用が禁止されている CMR 物質のカテゴリー1A、1B 及び 2 に属する芳香族第一級アミン類 28 種類、並びに EN71 において使用が規制されている着色料 15 種類について、国内に流通する玩具の実態を調査した。

ポリウレタン製玩具中の芳香族第一級アミン類としては、2,6-トリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、アニリン及び 4,4'-ジアミノジフェニルメタンが 0.4~39.6 µg/g 残存していた。これらの残存量は EU の玩具安全指令の濃度限度値 (1,000 µg/g) の 1/25 以下であった。

アミン類の残存が認められたポリウレタン製玩具について水 40°C 30 分間の溶出試験を行ったところ、3 検体から 4,4'-ジアミノジフェニルメタンの溶出が認められた。溶出量はウレタンフォームの玩具で試料重量あたり 0.4 µg/g、合成皮革玩具では試料面積あたり 4~8 ng/cm<sup>2</sup> といずれも微量であった。

ナイロン製玩具 8 検体では、材質においていずれのアミン類も定量限界未満であった。

ポリエステル及び綿の繊維製玩具から水へ溶出試験を行った。その結果、いずれの試料からも芳香族第一級アミン類の溶出は認められなかったが、綿製玩具のうち、黄、青とグ

レーのチェック及びデニム生地の 3 検体で溶出液の着色が認められた。これらについて EN71 に従い着色料の試験を行ったところ、1 検体から Solvent Yellow 1 及び Basic Red 9 が検出された。しかし残存量は 0.02 µg/g と非常に微量であり、EN71 における規制限度値 (10 µg/g)、CMR 物質の濃度限度値 (0.1%) を大幅に下回っていた。

以上のように、我が国の市場に流通するポリウレタン及びナイロン製玩具中の芳香族第一級アミン類、並びにポリエステル及び綿繊維製玩具中の芳香族第一級アミン類及び着色料は、EU が設定する限度値に比べ大幅に低く、水への溶出も微量であった。このことから、これらの玩具の安全性に懸念は認められず、直ちにこれらの化合物の規制を行う必要性はないと結論された。

#### E. 参考文献

- 1) 河村葉子, 阿部 裕, 林 卓治:平成 22 年度厚生労働科学研究補助金 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究分担研究報告書, 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究, 45-68 (2011)
- 2) 河村葉子, 阿部 裕, 渡辺一成:平成 23 年度厚生労働科学研究補助金 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究分担研究報告書, 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究, 65-85 (2012)
- 3) 河村葉子, 六鹿元雄:平成 21 年度厚生労働科学研究補助金 食品用器具・容器包装, 乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究分担研究報告書, 器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究 <その 2> ポリウレタン製品中のアミン類の分析, 67-84 (2010)
- 4) 六鹿元雄, 山口未来, 大野浩之, 河村葉子:ナイロン製品からのモノマーおよび芳香族

- 第一級アミン類の溶出, 食品衛生学雑誌,  
51, 228-236 (2010)
- 5) EN 71 Safety Toys Part 9: Organic chemical  
compounds-Requirements (2005)
- 6) EN 71 Safety of toys-Part 10: Organic chemical  
compounds-Sample preparation and extraction  
(2005)
- 7) EN 71 Safety of toys-Part 11: Organic chemical  
compounds-Methods of analysis (2005)
- F. 健康被害情報**  
なし
- G. 研究発表**  
1. 論文発表  
1) Abe, Y., Yamaguchi, M., Mutsuga, M.,  
Akiyama, H., Kawamura, Y.: Volatile  
Substances in Polymer Toys made from  
Butadiene and Styrene, American Journal of  
Analytical Chemistry, in press
2. 学会発表  
1) 阿部 裕, 山口未来, 六鹿元雄, 穂山 浩,  
河村葉子: スチレン系樹脂製玩具中の揮発  
性物質調査, 第 49 回全国衛生化学協議会  
年会 (2012.11)
- H. 知的財産権の出願・登録状況**  
なし



## 器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質に関する研究

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

研究分担者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

### 研究要旨

器具・容器包装及び玩具は合成樹脂、ゴム、金属など多様な材質で製造されており、材質に応じて各種化学物質が残存する可能性がある。これらの化学物質は、器具・容器包装が食品に接触する際に食品に移行したり、玩具を口に入れたりなめたりすることにより、ヒトを暴露する可能性がある。しかし、化学物質の中には規格基準が設定されていないものや製品中の含有量や食品への移行量などが報告されていないものが数多く存在する。器具・容器包装及び玩具の安全性を確保するためにはそれらの実態を明らかにする必要がある。そこで、今年度は金属製焼き網被膜中の金属類の含有量及び溶出量、ナノ銀抗菌剤の使用実態及びその溶出、缶詰食品中のビスフェノール A 含有量に関する調査を行った。

亜鉛めっき製品 11 種類（クロメート処理製品 5 種類、非クロメート処理製品 6 種類）及びクロムめっき製品 5 種類の合計 16 種類の金属製焼き網皮膜中の金属類の含有量及び溶出量を調査した。その結果、亜鉛めっき製品の皮膜中からクロム、マンガン、鉄、亜鉛が検出された。このうち、鉄とマンガンは試料中心部の鉄由来と考えられ、皮膜中からは亜鉛めっきの主成分の亜鉛とクロメート処理に使用されるクロムの含有が認められた。含有量は亜鉛が 510~4000  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、クロムが ND (0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  未満) ~2.2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  であった。また、溶出が認められた金属類は、鉄、マンガンを除くと、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、スズであった。このうち、亜鉛めっきの主成分である亜鉛の溶出量が 800~4000  $\text{ng}/\text{cm}^2$  と最も高く、その他の金属類はいずれも微量であった。一方、クロムめっき製品の皮膜中からはクロム、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、スズ、アンチモンが確認された。含有量は銅が 2400~8200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ニッケルが 260~3400  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、クロムが 44~130  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  と高く、その他は微量であった。銅とニッケルは下地めっきとして施された銅やニッケルめっき、クロムはクロムめっきの主成分であり、それらが検出されたものと推測された。また、溶出が認められた金属類は鉄とマンガンを除くと、クロム、ニッケル、銅であった。溶出量はニッケルが 10~72  $\text{ng}/\text{cm}^2$ 、銅が 21~45  $\text{ng}/\text{cm}^2$  であった。クロムは 4 試料から検出され、そのうち 1 試料は 13  $\text{ng}/\text{cm}^2$  とやや高かったが、検出されたクロムは毒性が低い 3 価クロムであると推測された。以上より、金属製焼き網からの金属類の溶出については、直ちに健康に影響が懸念されるような問題は見出されなかった。

ナノ銀抗菌剤使用表示のある合成樹脂製器具 6 試料とナノ銀抗菌剤ではなく銀抗菌剤使用表示のある 5 試料の計 11 試料について、銀、亜鉛、ヒ素、鉛、カドミウムの材質含有量及びそれらの 4%酢酸への溶出量を調査した。全てのナノ銀抗菌製品から銀及び亜鉛が検出され、材質含有量はそれぞれ 21~200 $\mu\text{g/g}$  及び 8.4~140 $\mu\text{g/g}$  であった。60 $^{\circ}\text{C}$  30 分、95 $^{\circ}\text{C}$  30 分、5 $^{\circ}\text{C}$  10 日及び 40 $^{\circ}\text{C}$  10 日の溶出試験を行った結果、4%酢酸への銀の溶出量は ND~15 ng/ml (溶出率: 0.01%未満~2.7%) であった。亜鉛の溶出量は ND~46 ng/ml (溶出率: 0.05%未満~24%) であり、亜鉛が銀に比べて溶出しやすいことが示された。銀、亜鉛ともに溶出量は 40 $^{\circ}\text{C}$  10 日の条件が最も高かった。ナノ銀抗菌製品とナノ銀抗菌剤使用表示のない銀抗菌製品の銀及び亜鉛の材質含有量ならびに 4%酢酸への溶出量及び溶出率を比較したところ、両者に大きな差は見られなかった。ナノ銀粒子は粒子径が小さいほど毒性が強いことが報告されているが、4%酢酸に溶出した銀はイオン化しており、ナノサイズ粒子としては存在しないと考えられることから、食品衛生上、特に懸念はないと考えられた。

我が国で流通する国産及び輸入缶詰食品中のビスフェノール A 含有量の調査を行った。国産缶詰中のビスフェノール A 含有量は最大値 30 ng/g、平均値 3.4 ng/g であり、輸入缶詰の最大値 390 ng/g、平均値 57 ng/g と比較して 1/10 以下と大幅に低かった。また、1990 年代後半の日本や最近までの海外の調査と比較しても大幅に低いことが明らかとなった。これは日本で開発された「ビスフェノール A 低減缶」の普及によるものであり、そのビスフェノール A 低減効果が示されたものと推測された。缶詰由来のビスフェノール A 摂取量を推定したところ、コーヒー、紅茶、茶などの飲料缶のビスフェノール A 含有量が激減したことが大きく寄与し、全体の推定摂取量は 644 ng/g と 1990 年代後半の 1/4 に減少した。しかし、野菜や調理品などではビスフェノール A 含有量がそれほど減少しておらず、推定一日摂取量を押し上げた。今回及び 1990 年代の調査結果によるビスフェノール A 推定一日摂取量は、EFSA の TDI 50  $\mu\text{g/kg bw/日}$  と比較して 1/4000 及び 1/900 と十分に低い値である。しかし、今回の調査における国産缶詰の結果は、缶詰食品中のビスフェノール A 含有量が金属缶コーティングの改良により低減可能であることを示唆している。

## 研究協力者

金子令子、羽石奈穂子

：東京都健康安全研究センター

大野浩之、鈴木昌子：名古屋市衛生研究所

岸 弘子、大森清美：神奈川県衛生研究所

石井里枝：埼玉県衛生研究所

疋田晃典：長野県環境保全研究所

大坪昌広：静岡県環境衛生科学研究所

神邊友宏：静岡市環境保健研究所

伊藤裕子：愛知県衛生研究所

尾崎麻子、岸 映里

：大阪市環境科学研究所

野村千枝：大阪府立環境保健研究所

阿部 裕、山口未来

：国立医薬品食品衛生研究所

## <その1> 金属製焼き網皮膜中の金属類の含有量及び溶出量

研究協力者	大野 浩之、鈴木 昌子	名古屋市衛生研究所
研究協力者	金子 令子	東京都健康安全研究センター
研究協力者	尾崎 麻子	大阪市立環境科学研究所

### A. 研究目的

焼肉やバーベキューに用いられる金属製焼き網は、市販品のほとんどが鉄製またはステンレス製品である。そのうち、鉄製品の大部分は耐食性及び装飾性向上の目的で「亜鉛めっき」または「クロムめっき」が施されている。特に、亜鉛めっき製品は製造コストが低く、100円ショップなどでも販売されている。

我々は、平成23年度厚生労働科学研究において、金属製焼き網皮膜中の微量な6価クロムの分析法としてポストカラム-イオンクロマトグラフィーによる高感度試験法を確立した。この方法により市販品の皮膜中の含量を調査したところ、クロメート処理製品を含む16種類全ての検体で6価クロムは検出されず、残存は認められなかったことを報告した<sup>1)</sup>。

近年、欧州では、電気・電子部品に含まれる特定有害物質の使用制限(RoHS)指令や廃自動車(ELV)指令により、製品に含まれる有害な重金属などに対して使用制限が実施されており、各元素の規制値は1000 ppmとされている。

一方、我が国の食品衛生法では「A器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格」において、鉛を0.1%を超えてまたはアンチモンを5%以上含む金属をもって器具及び容器包装を製造してはならないこととされている。

金属製焼き網は、調理の過程において製品または皮膜中に含有される金属類が食品へ移行する可能性があるが、その材質や金属類の

溶出量について分析した報告はなく、その実態が明らかになっていない。

そこで今回は、平成23年度と同じ試料を用い、蛍光X線分析のSEM-EDS法及びWDX法により構成元素を分析するとともに、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)により6価クロム以外の金属類の含有量及び溶出量を調査した。

### B. 研究方法

#### 1. 試料

金属製焼き網16種類(表1):亜鉛めっき製品11種類(No.1~11)及びクロムめっき製品5種類(No.12~16)

なお、亜鉛めっき製品のうち、No.1~5はクロメート処理製品、No.6~11は非クロメート処理製品である。

#### 2. 試薬

硝酸:ELグレード 関東化学(株)製

塩酸:有害金属測定用 関東化学(株)製

金属類混合標準液:XSTC-622B(34元素各10 mg/L) SPEX社製

水銀標準液:100 mg/L 和光純薬工業(株)製

鉄標準液、亜鉛標準液:化学分析用(1000 mg/L) 関東化学(株)製

内標準液:XSTC-538(イットリウム、インジウム、タリウム各0.5 mg/L) SPEX社製

オンライン内標準溶液:内標準液を0.1 mol/L硝酸で10倍希釈したもの

表 1 試料一覧

No.	材質表示	焼き網全体の面積(cm <sup>2</sup> )	焼き網全体の針金の長さ(cm)	針金の直径(mm)	表面積50cm <sup>2</sup> 相当の針金の長さ(cm)
1	鉄(ユニクロメッキ)	700	1160	1.10	145
2	鉄(ユニクロメッキ)	540	910	1.10	145
3	鉄(ユニクロメッキ)	1440	1840	1.10	145
4	本体:鉄線 表面加工:ユニクロメッキ	530	610	1.10	145
5	鉄(ユニクロメッキ)	1450	1840	1.10	145
6	鉄・亜鉛メッキ	690	1240	1.10	145
7	スチール(亜鉛メッキ)	410	690	0.90	177
8	鉄・亜鉛メッキ	660	1090	1.00	159
9	鉄・亜鉛メッキ	450	760	0.95	168
10	鉄・亜鉛メッキ	410	700	0.90	177
11	鉄(亜鉛めっき)	450	780	1.10	145
12	スチール(クロムめっき)	620	940	1.25	127
13	鉄(クロムめっき)	1040	1630	1.25	127
14	鉄(クロムめっき)	160	270	1.35	118
15	スチール(クロムメッキ)	590	990	1.15	139
16	鉄(クロムめっき)	380	660	0.95	168

金属類混合標準溶液：金属類混合標準液及び水銀標準液を 0.1 mol/L 硝酸で適宜希釈・混合し、0.2~100 µg/L に調製したもの

鉄標準溶液、亜鉛標準溶液（ともに高濃度分析用）：鉄標準液または亜鉛標準液をそれぞれ 0.1 mol/L 硝酸で適宜希釈し、0.1~10 mg/L に調製したもの

### 3. 分析装置

ICP-MS : Agilent 7700x Agilent Technologies 社製

走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) : JSM-5300 (SEM) に JED-2201 (EDS) を装備したもの 日本電子 (株) 製

波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WDX) : ZSX Primus II (株) リガク製

### 4. 測定条件

#### 1) ICP-MS

高周波出力 : 1.55 kW、プラズマガス流量 : Ar 15 L/min、キャリアガス流量 : Ar 1.05 L/min、補助ガス流量 : Ar 0.9 L/min、リアクションガス流量 : H<sub>2</sub> 6.0 L/min (鉄及びセレン)、He 4.3 L/min (鉄及びセレン以外)、測定質量数 (*m/z*) : クロム (Cr) : 52、マンガ (Mn) : 55、鉄 (Fe) : 56、ニッケル (Ni) : 60、銅 (Cu) : 63、亜鉛 (Zn) : 66、ヒ素 (As) : 75、セレン (Se) : 78、カドミウム (Cd) : 111、スズ (Sn) : 118、アンチモン (Sb) : 121、水銀 (Hg) : 202、鉛 (Pb) : 208、内標準質量数 (*m/z*) : イットリウム (Y) : 89、インジウム (In) : 115、タリウム (Tl) : 205

#### 2) SEM-EDS

加速電圧 : 20 kV、照射電流 : 1 nA、測定時間 : 120 秒、倍率 : 500 倍

#### 3) WDX

X 線管球 : ロジウム、管電圧 : 50 kv、管電

流 : 60 mA、分光結晶 : LiF1、ピーク角度 (2θ Scan) : 5~90 deg、スペクトル : Pb-L α 線、雰囲気 : 真空、照射径 : 30 mm、フィルター : 無し、サンプルスピンドル : 有り、測定時間 : 11 分、定量 : ファンダメンタルパラメーター法

### 5. 試験溶液の調製

#### 1) 皮膜または材質中の含有量

##### ① 亜鉛めっき製品 (No.1~11)

試料 (表面積 5 cm<sup>2</sup> 相当) をポリプロピレン製容器に入れ、5% 塩酸 25 mL を加えて蓋をし、適宜振り混ぜて室温で 1 時間放置し皮膜を溶解させた。この溶解液を 0.1 mol/L 硝酸で 100 倍に希釈して試験溶液とした。

##### ② クロムめっき製品 (No.12~16)

試料 (表面積 5 cm<sup>2</sup> 相当) をポリプロピレン製容器に入れ、10% 塩酸 25 mL を加えて蓋をし、適宜振り混ぜて 50°C で 5~6 日間放置して試料をほぼ溶解させた。この溶解液を 0.1 mol/L 硝酸で 100 倍に希釈して試験溶液とした。

#### 2) 溶出量

試料 (表面積 50 cm<sup>2</sup> 相当) を丸底試験管に入れ、沸騰水 50 mL を加えてアルミホイルで蓋をした。この試験管を直ちにブロック恒温器にセットし、沸騰状態を保持しながら溶出した。この際、蒸発により水位が下がった場合には沸騰水を適宜追加した。2 時間溶出後、試験管から試料を取り出し、溶出液を室温まで冷却したのち、水で 50 mL に定容した。この液 20 mL に対して硝酸 1 滴を添加して試験溶液とした。

### 6. 蛍光 X 線分析用試料

溶出前の試料は焼き網から切断したものを、溶出後の試料は前項の 2) 溶出量の操作に従って溶出した試料を風乾し、水分除去したものをを用いた。

## 7. ICP-MS 測定

各試験溶液を ICP-MS で測定し、内標準法により試験溶液中の濃度を求めた。次に、各溶解液または溶出液中の濃度を求め、試料表面積当たりの含有量または溶出量に換算した。

### C. 研究結果及び考察

#### 1. 蛍光 X 線分析による元素組成

試料の構成元素の分析には、SEM-EDS 及び WDX という 2 種類の蛍光 X 線分析装置を用いた。これらはいずれも試料に X 線を照射することで発生する蛍光 X 線を分光・検出し、計数することにより、存在する元素を定性または定量する装置である。

SEM-EDS は、走査型電子顕微鏡 (SEM) に X 線を検出するためのエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を搭載した装置である。試料の微小領域を SEM で観察し、EDS によりその部位の構成元素の情報を得ることができる。また、X 線の侵入深さは、金属試料ではおよそ数  $\mu\text{m}$  であるため、試料表面と中心部の構成元素を個別に分析することも可能である。しかし、標準試料がないと定量は行えない。

一方、WDX は、分析する領域を細かく設定することはできず、金属試料における侵入深さはおよそ数十  $\mu\text{m}$  と深いため、表面と中心部を明確に区別して分析することはできない。しかし、ファンダメンタルパラメーター法により標準試料を用いることなく簡便に定量を行うことができる<sup>2)</sup>。

そこでまず、SEM-EDS により試料表面及び中心部の構成元素を調べ、WDX により定量的に試料表面の元素組成比を分析することとした。ただし、前記のように試料表面の分析に関しては、X 線の侵入深さは数～数十  $\mu\text{m}$

とされており、X 線が試料表面の皮膜部分だけでなく中心部まで侵入し中心部の元素まで測り込んでいる可能性がある。また、X 線の侵入深さは皮膜の厚さやその構成元素によって変わるため、製品ごとに異なる。そのため、皮膜のみを製品から剥離して測定するのが望ましいが、皮膜の剥離は極めて困難であることから、蛍光 X 線分析では試料をそのまま測定し、表面付近を対象とした分析を行った。

#### 1) SEM-EDS 法

SEM-EDS を用いて、試料表面付近及び中心部の構成元素を調べた (表 2)。めっき中の金属類含有量については、標準試料がなく定量が行えないので、検出された元素のカウント値により 4 つの区分 (+++: 2 万以上、++: 5000～2 万、+: 500～5000、-: 500 未満) に分類して示し、含有量の目安とした。

亜鉛めっき製品 (No.1～11) の試料表面付近の構成元素はいずれも Fe と Zn のみであり、クロメート処理製品 (No.1～5) においても Cr は検出されなかった。また、クロムめっき製品 (No.12～16) では、No. 14 からは Cr と Ni、それ以外からはさらに Cu と Fe も検出された。しかし、いずれからとも Zn は検出されなかった。これらの元素のうち Fe については、中心部の元素を測り込んだ可能性がある。

一方、中心部から検出された元素はいずれの試料も Fe のみであり、製品の材質表示と一致していた。

#### 2) WDX 法

SEM-EDS では定量的な解析が行えないことから、WDX により試料表面付近の構成元素について元素組成比を求めた (表 3)。組成比はファンダメンタルパラメーター法により定量しパーセント表記した。さらに、溶出操作後の試料についても同様に調べた。

表2 SEM-EDS 法による焼き網の元素組成

No.	材質表示		構成元素 <sup>*1</sup>				
			Fe	Zn	Cr	Ni	Cu
1	鉄(ユニクロメッキ)	表面付近	+++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
2	鉄(ユニクロメッキ)	表面付近	++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
3	鉄(ユニクロメッキ)	表面付近	+	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
4	本体:鉄線 表面加工:ユニクロメッキ	表面付近	++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
5	鉄(ユニクロメッキ)	表面付近	++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
6	鉄・亜鉛メッキ	表面付近	++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
7	スチール(亜鉛メッキ)	表面付近	++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
8	鉄・亜鉛メッキ	表面付近	+++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
9	鉄・亜鉛メッキ	表面付近	+++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
10	鉄・亜鉛メッキ	表面付近	+++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
11	鉄(亜鉛めっき)	表面付近	++	+++	-	-	-
		中心部	+++	-	-	-	-
12	スチール(クロムめっき)	表面付近	++	-	+	+++	+++
		中心部	+++	-	-	-	-
13	鉄(クロムめっき)	表面付近	++	-	+	+++	+
		中心部	+++	-	-	-	-
14	鉄(クロムめっき)	表面付近	-	-	++	+++	-
		中心部	+++	-	-	-	-
15	スチール(クロムメッキ)	表面付近	+	-	+	+++	+
		中心部	+++	-	-	-	-
16	鉄(クロムめっき)	表面付近	+	-	++	+++	+
		中心部	+++	-	-	-	-

\*1: SEM-EDSで検出された元素(カウント、+++:2万以上、++:5000~2万、+:500~5000、-:500未満)

表3 WDX法による焼き網表面の元素組成比

No.	材質表示		構成元素組成比(%)				
			Fe	Zn	Cr	Ni	Cu
1	鉄(ユニクロメッキ)	溶出前	76	23	<1	<1	<1
		溶出後	73	26	<1	<1	<1
2	鉄(ユニクロメッキ)	溶出前	72	25	<1	<1	<1
		溶出後	70	28	<1	<1	<1
3	鉄(ユニクロメッキ)	溶出前	19	79	<1	<1	<1
		溶出後	15	82	<1	<1	<1
4	本体:鉄線 表面加工:ユニクロメッキ	溶出前	11	87	<1	<1	<1
		溶出後	31	68	<1	<1	<1
5	鉄(ユニクロメッキ)	溶出前	49	50	<1	<1	<1
		溶出後	53	46	<1	<1	<1
6	鉄・亜鉛メッキ	溶出前	62	36	<1	<1	<1
		溶出後	59	39	<1	<1	<1
7	スチール(亜鉛メッキ)	溶出前	72	27	<1	<1	<1
		溶出後	62	35	<1	<1	<1
8	鉄・亜鉛メッキ	溶出前	77	22	<1	<1	<1
		溶出後	76	23	<1	<1	<1
9	鉄・亜鉛メッキ	溶出前	75	23	<1	<1	<1
		溶出後	70	27	<1	<1	<1
10	鉄・亜鉛メッキ	溶出前	78	21	<1	<1	<1
		溶出後	72	27	<1	<1	<1
11	鉄(亜鉛めっき)	溶出前	71	27	<1	<1	<1
		溶出後	69	29	<1	<1	<1
12	スチール(クロムめっき)	溶出前	30	<1	1	6	62
		溶出後	37	<1	1	7	53
13	鉄(クロムめっき)	溶出前	30	<1	<1	16	52
		溶出後	31	<1	1	16	52
14	鉄(クロムめっき)	溶出前	15	<1	3	38	42
		溶出後	17	<1	3	32	46
15	スチール(クロムメッキ)	溶出前	37	<1	1	12	48
		溶出後	27	<1	1	8	63
16	鉄(クロムめっき)	溶出前	19	<1	1	16	62
		溶出後	23	<1	2	13	60



亜鉛めっき製品 (No.1~11) の表面付近の主要構成元素は SEM-EDS の結果と同様にいずれも Fe と Zn であった。No.3~5 を除く 8 試料では Fe の組成比が 62~78%、Zn が 21~36% であった。一方、No.3 と 4 は Zn の組成比の方が高く、No.5 は Fe と Zn の組成比がほぼ同じであった。いずれの試料においても Zn は亜鉛めっき由来であり、Fe は焼き網本体の成分と考えられた。Cr についてはクロメート処理製品 (No.1~5) の試料表面からも検出されなかった。

クロムめっき製品 (No.12~16) の試料表面付近の主要構成元素はいずれも Cu、Fe、Ni であり、SEM-EDS の結果と一致した。組成比が最も高いのは Cu で 42~62%、次いで Fe が 15~37%、Ni が 6~38%、Cr が 1~3% であった。Cr はクロムめっき由来、Cu と Ni はクロムめっきの下地として施される銅めっきやニッケルめっき由来と考えられる。また、Fe は中心部から検出されたものと考えられた。その組成比は亜鉛めっき製品と比べて低かったが、一般的にクロムめっき製品の皮膜層は亜鉛めっき製品に比べて厚く、X 線があまり中心部まで侵入しなかったためと考えられた。

また、沸騰水で 2 時間溶出後の元素組成比についても調べたが、いずれの試料表面においても溶出前後の元素組成に大きな変化は認められなかった。

## 2. 焼き網皮膜中の金属類含有量

### 1) 皮膜の溶解法

前記したように SEM-EDS 及び WDX ではめっき皮膜中の微量金属は検出されなかった。これらの装置は構成元素の組成を把握するには有用であるが、比較的検出感度が低く、定量値も正確とは言えない。そこで、ICP-MS を用いた皮膜中の含有量の定量を試みた。

皮膜中の金属類の含有量測定には、皮膜を酸で溶解し、ICP-MS 分析用の試験溶液を調製する必要がある。そこで、JIS H 8501 の「18.3 めっき破壊分析法」に記載されているめっき剥離液を参考に、亜鉛めっき製品は室温で 5% 塩酸を、クロムめっき製品には 50℃ で 10% 塩酸をそれぞれ用い、皮膜の溶解を行った。各塩酸の液量はいずれも表面積 5 cm<sup>2</sup> 相当の試料に対して 25 mL とした。

### ① 亜鉛めっき製品 (No.1~11)

5% 塩酸を加えて試料表面の反応を観察したところ、No.6、7、9 では添加直後からかなり激しく反応したが、その他の試料では反応が長時間比較的穏やかであり、徐々に溶解する様子が観察された。前者は非クロメート処理製品、後者はクロメート処理製品が多かったが、全てに共通の特徴ではなかった。また、目視で試料表面を観察しても、どの時点で皮膜が溶解したとするのか判断が非常に難しかった。

そこで、皮膜の溶解の程度を把握するため、溶解時間をそれぞれ 1、3、6、9、15 時間とし、皮膜の主成分である Zn の濃度変動を調べた。その結果、いずれの試料においても Zn 濃度は 1 時間で平衡に達していた。従って、亜鉛めっきの皮膜はクロメート処理の有無にかかわらず、1 時間でほぼ溶解するものと考えられた。同様に、Cr、Ni、Cu、As、Sb の濃度についても調べたところ、これらはいずれも 1 時間では不検出または微量であったが、さらに続けると時間経過とともに濃度が上昇した。例えば、No. 10 と 11 の 15 時間後の Cr は 1 時間後の 100 倍以上の濃度が検出された (表 4)。このことから、これらの金属類は、大部分が亜鉛めっきの皮膜からではなく、めっきの下地または中心部から溶解したものと推測された。

前記したように、SEM-EDS の測定結果で

表4 溶解時間による溶解液中のCrの濃度変化

No.	Cr ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		濃度比 (15時間/1時間)
	1時間	15時間	
1	0.3	17	57
2	2.2	8.1	3.7
3	2.1	3.3	1.6
4	1.9	3.6	1.9
5	2.0	4.1	2.1
6	0.2	16	80
7	0.6	20	33
8	ND	0.8	-
9	0.4	14	35
10	0.3	42	140
11	0.2	21	110

は、中心部の鉄からはFe以外の金属類は検出されなかった。しかし、鉄にはケイ素(Si)、Mn、リン(P)、硫黄(S)などが添加され、その他にも添加物または不純物としてCr、Ni、Asなどが含有される可能性がある。溶解時間を必要以上に長時間にすると、皮膜だけでなく中心部の鉄由来の金属類が溶解し、皮膜中の含有量を正確に測定することができないおそれがある。そこで、中心部の鉄からの影響をできるだけ排除するため、Zn濃度が平衡に達していた1時間を溶解時間とした。

#### ②クロムめっき製品 (No.12~16)

クロムめっきの皮膜は、硬く安定しており、変色や腐食が起こりにくい特性がある。10%塩酸を加えて50°Cで試料表面の反応を観察したが、いずれの試料も数時間では著しい変化はみられず、むしろ中心部の鉄の切断面が

先に溶解する傾向を示した。試料によっては、1~3日放置しても皮膜は溶け残っていたが、中心部の鉄がほぼ完全に溶解し、試料全体が溶解するには5~6日間を要した。従って、クロムめっき製品では、亜鉛めっき製品とは異なり、中心部の鉄からの影響を排除して皮膜由来の金属類だけを測定するのは困難と判断し、試料全体を溶解して試験溶液を調製することにした。以上の理由により、クロムめっき製品の含有量には中心部の鉄由来の金属量が含まれている。

#### 2) 含有量

表5に試料表面積当たりの焼き網皮膜中の金属類含有量を示した。

##### ①亜鉛めっき製品 (No.1~11)

亜鉛めっき製品の皮膜からはFeとZnの他に、SEM-EDSやWDXでは検出されなかったCrとMnも検出された。

Feは300~7100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と高濃度検出され、Mnは2~22  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。しかし、これらは皮膜由来ではなく、Feは焼き網中心部の材質由来、Mnは鉄鋼製造時の脱酸・脱硫、強度及び諸特性向上を目的として中心部の鉄に配合されたものと考えられた。

Znは亜鉛めっきの主要成分であり、全ての試料から検出された。含有量は510~4000  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。このうち、クロメート処理製品のNo.3~5の含有量は1600~4000  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と高い値を示した。これらはWDXの結果でも他の製品と比べてZnの組成比が高かった製品であった。一方、これら以外のクロメート処理製品と全ての非クロメート処理製品の含有量は510~790  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ でほぼ同程度であった。

Crの含有量はND(0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満)~2.2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。このうち、クロメート処理製品のNo.2~5の含有量が1.9~2.2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とやや高い値を示した。クロメート処理が行わ

表5 焼き網皮膜中の金属類含有量（試料表面積当たり）

No.	材質表示														μg/cm <sup>2</sup>
		Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb	
1	鉄(ユニクロメッキ)	0.3	7	2500	ND	ND	560	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
2	鉄(ユニクロメッキ)	2.2	5	1800	ND	ND	760	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
3	鉄(ユニクロメッキ)	2.1	5	1300	ND	ND	4000	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
4	本体:鉄線 表面加工:ユニクロメッキ	1.9	2	560	ND	ND	3200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
5	鉄(ユニクロメッキ)	2.0	4	1200	ND	ND	1600	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
6	鉄・亜鉛メッキ	0.2	9	2500	ND	ND	790	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
7	スチール(亜鉛メッキ)	0.6	15	6100	ND	ND	750	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
8	鉄・亜鉛メッキ	ND	2	300	ND	ND	510	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
9	鉄・亜鉛メッキ	0.4	22	7100	ND	ND	750	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
10	鉄・亜鉛メッキ	0.3	4	1400	ND	ND	520	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
11	鉄(亜鉛めっき)	0.2	3	870	ND	ND	650	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
12	スチール(クロムめっき)	130	780	> 10000	260	2800	3	19	ND	ND	6	1.2	ND	ND	
13	鉄(クロムめっき)	44	940	> 10000	440	2400	2	4.4	ND	ND	2	0.8	ND	ND	
14	鉄(クロムめっき)	88	1100	> 10000	3400	8200	2	2.8	ND	ND	3	1.4	ND	ND	
15	スチール(クロムメッキ)	72	820	> 10000	450	2900	1	4.2	ND	ND	2	0.8	ND	ND	
16	鉄(クロムめっき)	69	830	> 10000	440	3700	ND	2.9	ND	ND	ND	0.5	ND	ND	
	定量限界	0.1	1	10	1	1	1	0.1	0.1	0.1	1	0.1	0.1	1	

れたためと考えられる。一方、クロメート処理製品の No.1 及び全ての非クロメート処理製品 (No.6~11) の含有量は ND ( $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  未満) ~ $0.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  とクロメート処理製品に比べて低かった。No.1 はクロメート処理製品であることが表示されていたが、Zn と Cr の含有量は非クロメート処理製品と類似しており、クロメート処理が十分に行われていなかったか、または誤表示の可能性がある。また、非クロメート処理製品から検出された Cr は、中心部の鉄の配合剤や不純物であるか、またはめっき液の不純物である可能性があるが、断定はできなかった。もし前者であれば、実際の皮膜中の含有量はこれらの値より少し低いと推測される。

## ②クロムめっき製品 (No.12~16)

クロムめっき製品からは、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu の他に、SEM-EDS や WDX では検出されなかった Zn、As、Sn、Sb も検出された。これらの金属類の含有量は高い順に Fe、Cu、Mn、Ni、Cr、As、Sn、Zn、Sb であった。

Fe と Mn は前述のとおり、皮膜由来ではなく焼き網本体由来と考えられた。

Cu と Ni はクロムめっきの下地めっきとして施された銅やニッケルめっきの主成分であり、全ての試料から検出された。含有量は Cu が  $2400 \sim 8200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Ni は  $260 \sim 3400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  といずれも高かった。両方の含有量がともに最高値を示したのは、No.14 の卓上コンロ用の焼き網であった。No.14 以外の試料の含有量は、Cu が  $2400 \sim 3700 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Ni が  $260 \sim 450 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  でほぼ同程度であった。

Cr はクロムめっきの主成分であり、全ての試料から検出された。含有量は  $44 \sim 130 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であり、クロメート処理製品と比べると数十倍高かった。ただし、この含有量の一部は中心部の鉄由来と考えられるため、実際にはこれより低い値と考えられる。

その他、As、Sn、Zn、Sb も検出されたが、いずれも上記の元素と比べると微量であった。含有量は、As が  $2.8 \sim 19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Sn が ND ( $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  未満) ~ $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Zn が ND ( $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  未満) ~ $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Sb が  $0.5 \sim 1.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であった。これらの金属類についても中心部の鉄由来の可能性はある。

## 3. 焼き網皮膜中からの金属類溶出量

### 1) 溶出方法

平成 23 年度厚生労働科学研究において、金属製焼き網皮膜中の 6 価クロムの分析法としてポストカラム-イオンクロマトグラフィーによる高感度試験法について報告した。その際、6 価クロムの抽出法として、試料を沸騰水中で 2 時間溶出する沸騰水抽出法を用いた。この方法は、皮膜中に残存する 6 価クロムをほぼ完全に抽出可能であり比較的溶出条件としては過酷であると考えられる。今回の焼き網皮膜中からの金属類の溶出方法として、この沸騰水抽出法を適用した。すなわち、試料を沸騰水中で 2 時間溶出し、室温まで冷却後、溶出液 20 mL に対して硝酸 1 滴を添加して試験溶液を調製した。

### 2) 溶出量

表 6 に試料表面積当たりの焼き網皮膜中からの金属類溶出量を示した。

#### ①亜鉛めっき製品 (No.1~11)

亜鉛めっき製品から溶出が認められた金属類は Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn であった。このうち、Fe と Mn は前述のとおり、焼き網本体からの溶出と考えられた。

溶出量が最も高かったのは、亜鉛めっきの主成分の Zn であり、溶出量は  $800 \sim 4000 \text{ ng}/\text{cm}^2$  であった。Zn は皮膜中の含有量も  $510 \sim 4000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  と高い値であったことから、皮膜の一部が溶出したものと考えられた。この溶出量を溶出率 (含有量に対する割合) で表