

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

分担研究 R6 年度終了報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び規制基準設定に関する研究

家庭用品中有害元素に関する改正試験法の妥当性評価

未規制元素の分析法開発と実態に関する研究

研究分担者 久保田 領志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長

研究協力者 小峯 宏之 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 医薬品研究科
主任研究員

要旨

家庭用品規制法で規制対象の有機水銀化合物の「家庭用品中の有害物質試験法」による試験法で用いられている有害試薬（四塩化炭素）を代替溶媒に変更する試験法について、6 機関での妥当性評価試験を実施した。検出値は、低濃度試料では機関 F の欠測～機関 A の 95.1 ng、高濃度試料では、機関 F の 13.6 ng～機関 F の 933 ng であり、低濃度試料の設定値 100.2 ng 及び高濃度試料の設定値 1002 ng に対する回収率はそれぞれ機関 F の 57.7%～機関 A の 89.9%及び機関 F の 44.6%～機関 A の 88.5%であった。低濃度試料における欠測及び Smirnov-Grubbs 検定により外れ値として機関 F を棄却し、採用した 5 機関を対象に妥当性評価試験の目標として、添加する試験物質濃度の区分の $0.1 < \sim \leq 1000$ における、真度（回収率）70～120%、併行精度 < 10%、室内精度（もしくは室間精度）< 15%を満たすか判定した。低濃度試料及び高濃度試料ともに、真度（%）の目標、併行精度の目標を満たし、また、室間精度の結果は室内精度の目標を下回っており、室内精度についても目標も満たしていると判断し、本試験法の妥当性が確認された。

対象年齢が 6 歳以上のおもちゃ（スライム、粘度、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント）を合計 20 種類購入し、「ISO 8124-3:2020」に基づいて 9 種類の金属元素の溶出試験を実施した。溶出試験の結果、Se（セレン）を除く 8 種類の金属元素が検出され、B（ホウ素）と Ba（バリウム）が最も高頻度で検出された。検出濃度の中央値では B が最も高く 680 mg/kg であった。スライム試料からは、B と Ba が高頻度かつ高濃度で検出された。特に B の検出濃度範囲は 245 mg/kg～2610 mg/kg で、主要な構成元素であった。粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料では、Se 以外の 8 種類の金属元素が検出された。B と Ba が主要な構成元素で、特に Ba の検出濃度が高かった。「ISO 8124-3」の限度値と検出濃度比較した結果、スライムの B のみで限度値超過が認められた。超過した 3 試料は中国製のスライム試料で、1250 mg/kg の限度値に対し、1580 mg/kg や 2610 mg/kg であった。

A. 研究目的

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(家庭用品規制法)¹⁾は、有害物質を含有する家庭用品について保健衛生上の見地から必要な規制を行なうことで国民の健康の保護に資することを目的としており、指定の家庭用品に含まれる21種類の有害物質について含有量や溶出量を規制している。対象物質の有機水銀化合物は、その用途としては、防菌・防カビ剤であり、対象家庭用品としては、①繊維製品のうち、おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、衛生バンド、衛生パンツ、手袋及びくつした、②家庭用接着剤、③家庭用塗料、④家庭用ワックス、⑤くつ墨、及び⑥くつクリームであり、基準は、有機水銀化合物は水銀として1 ppm以下と規定されている。有機水銀化合物の試験法(図1)は、昭和50年に規定されてから改正されておらず、現在の主要な国際規格等の水銀試験法と比較すると、操作が煩雑であることや有害試薬〔四塩化炭素：2B(発がんの可能性があり、IARC)、第一種指定化学物質(PRTR法)、第二種特定化学物質(化審法)〕が使用されていることから、作業時の安全性の観点や、多元素同時分析できない等の課題があり、最新の知見を取り入れた試験法の改定が必要と考えられる。

本年度の研究では、これまで抽出溶媒を四塩化炭素から代替溶媒のシクロヘキサン／酢酸エチル混液(3:1、v/v)に変更し、添加回収試験にて一部の繊維製品で見られた低回収率を吸引ろ過を採用することで改善できた結果^{2,3)}をもとに標準作業手順書(SOP)を作成し、多機関で

の代替溶媒による有機水銀化合物試験法の妥当性評価を実施した。

我が国で市販されるおもちゃの金属類に関する規制状況は、「食品衛生法」⁴⁾にて乳幼児用おもちゃ(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おもちゃ、以降、指定おもちゃと記す)の化学的特性(元素の移行)についてはPb、As及びCdの3種の金属類が規制されており、また、(一社)日本玩具協会の玩具安全基準(ST基準)による「玩具安全マーク(STマーク)制度」⁵⁾では、化学的特性(元素の移行)はSb、As、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg及びSeの8種の金属類について基準を設けている。一方、現在、家庭用品規制法¹⁾において、玩具に含有する化学物質の有害物質指定はないが、本法では広く家庭用品全般について、製造又は輸入事業者の責務として、含有される物質により人の健康に係る被害が生ずることのないようにしなければならないとされている。また、これらの玩具は日本玩具協会の安全基準である「STマーク制度」の対象である。

本年度の研究では、複数種類のおもちゃを対象に「食品衛生法」、「STマーク制度」等で対象の金属類について調査を実施した。

B. 研究方法

B.1 有害試薬を用いない代替有機水銀化合物試験法の妥当性評価

代替溶媒による有機水銀化合物試験法について多機関での妥当性評価試験を実施した。以下に詳細について示す。

【妥当性評価試験の概要】

繊維製品を塩酸酸性下で抽出後、シクロヘキサン/酢酸エチル混液を用いた液々分配処理により、無機水銀と有機水銀とを分離し、シクロヘキサン/酢酸エチル混液からシステイン・アセテート溶液に有機水銀化合物を抽出した後、その溶液を測定する（図 2）。現行法からの主な変更点は、液々分配に用いる抽出溶媒を四塩化炭素からシクロヘキサン/酢酸エチル混液としたこと、および液々分配処理を分液ロートからディスポーサブルなポリプロピレン製遠沈管を用いて遠沈分離する方法としたことである。今回、対象化合物を既知濃度添加した試験布を作製し、ポリプロピレン瓶に入れた状態で 2 濃度（低濃度試料及び高濃度試料）各 5 枚送付し、送付したポリプロピレン瓶をそのまま用いて 5 枚全て分析を依頼した。本妥当性評価試験は、東京都健康安全研究センター、川崎市健康安全研究所、堺市衛生研究所、横浜市衛生研究所、名古屋市衛生研究所及び国立医薬品食品衛生研究所の 6 機関の参加により実施した。

【妥当性の判定】

本試験法の妥当性評価のフローチャートを図 3 に示す。妥当性評価試験の参加 6 機関に本試験法の標準作業手順（SOP）を作成し、配布した。参加 6 機関において SOP に準じて試験を実施し、得られた結果を集計して、真度（回収率）、併行精度（各機関における試料 1～5 の測定結果の相対標準偏差（併行精度：RSD_r (%)）および室内精度（もしくは室間精度）（RSD_R (%)）を評価した。具体的には、低濃度試料（酢酸フ

ェニル水銀標準液を水銀量として 約 100 ng (100.2 ng)（基準の約 1/10 相当）となるように添加し風乾したもの。）及び高濃度試料（酢酸フェニル水銀標準液を水銀量として 約 1000 ng (1002 ng)（基準の約 1/1 相当）となるように添加し風乾したもの。）においてそれぞれ 5 試料で試験を行い、その検出濃度の平均値、標準偏差 (SD)、相対標準偏差 (RSD) の報告を求めた。妥当性評価の判定基準は、「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」⁶⁾ に準じた。本ガイドラインでは、妥当性評価の判定基準が添加回収試験の添加する試験物質濃度によって異なるように設定されている（表 1）。本研究における設定値は、水銀量として基準値の 1/1 相当（約 1000 ng）と 1/10 相当（約 100 ng）と、添加する試験物質濃度の区分の 0.1<～≤1000 に該当するため、真度（回収率）は 70～120%、併行精度は<10%、室内精度（もしくは室間精度）は<15%をそれぞれのパラメータの判定基準とした。

【試薬及び主な器具と装置】

試薬

国立衛研が配布するもの

- ・ 100 µg/mL 酢酸フェニル水銀メタノール溶液

参加機関が準備するもの

- ・ 超純水
- ・ 塩酸（有害金属測定用）
- ・ シクロヘキサン（残留農薬試験・PCB 試験用）
- ・ 酢酸エチル（残留農薬試験・PCB 試験用）
- ・ L-システイン塩酸塩一水和物（試薬特級）

- ・酢酸ナトリウム（試薬特級）
- ・無水硫酸ナトリウム（試薬特級）

調製試薬

- ・ 0.5 mol/L 塩酸
塩酸を超純水で希釈して調製する。
- ・ シクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3:1、v/v)
シクロヘキサンと酢酸エチルを体積比で 3 対 1 の割合で混合し調製する。
- ・ システイン-アセテート溶液
L-システイン塩酸塩一水和物 1.0 g、酢酸ナトリウム 0.8 g、無水硫酸ナトリウム 12.5 g これらを合わせて超純水で溶解し、全量を 100 mL とする。

主な器具と装置

国立衛研が配布するもの

- ・ 100 mL ポリプロピレン製遠沈管（AGC テクノガラス株式会社製 IWAKI 2355-100）
※試料が入っているもの（低濃度 5 本、高濃度 5 本）、比較用標準試料用 6 本（低濃度用 3 本、高濃度用 3 本）を国立衛研から配布した。
- ※吸引ろ過受け用（低濃度 5 本、高濃度 5 本、比較標準試料用 6 本（低濃度用 3 本、高濃度用 3 本））を国立衛研から配布した。
- ・ 50 mL ポリプロピレン製遠沈管（アズワン株式会社製 VIOLAMO VIO-50BN）
※低濃度試料用 5 本＋遠心分離用 5 本、高濃度試料用 5 本＋遠心分離用 5 本、比較用標準試料用 6 本（低濃度用 3 本、高濃度用 3 本）＋遠心分離用 6 本

を国立衛研から配布した。

参加機関が準備するもの

- ・ その他ガラス器具（ピペット、パストゥール等）
- ・ 水銀測定装置等
- ・ 吸引ろ過装置

【試料】 国立衛研が配布するもの

試料は以下の布製品（おむつ）の試料（1.0g）に、下記のように添加して調製した。

- ・ 酢酸フェニル水銀標準液を水銀量として 約 100 ng（100.2 ng）（基準の約 1/10 相当、添加用標準液（メタノール溶液）10 µg/mL を 16.7 µL 添加、低濃度試料 No.L1～5）となるように添加し風乾したもの。
- ・ 酢酸フェニル水銀標準液を水銀量として 約 1000 ng（1002 ng）（基準の約 1/1 相当、添加用標準液（メタノール溶液）100 µg/mL を 16.7 µL 添加、高濃度試料 No.H1～5）となるように添加し風乾したもの。

※各濃度 5 枚（全体で 2 濃度×5 試料＝10 枚）を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管に入れた状態で送付し、各試料は細切（1 cm×1 cm 程度）し、全量を用いるよう依頼した。

また、現行法では試料の無い状態で基準値相当の有機水銀化合物を添加し分析操作を行い、試料と比較して違反の有無を判定しているため、試料の無い状態での操作用に、以下の比較用標準試料を用意し、同様に分析操作を依頼した。

- ・ 標準液①（比較用標準試料①（低濃度）用）

酢酸フェニル水銀メタノール溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$) (AccuStandard Inc.) をメタノールで 1 $\mu\text{g/mL}$ になるよう希釈したもの (水銀量の濃度は 0.6 を乗じた値となる)。

・標準液② (比較用標準試料② (高濃度) 用)

酢酸フェニル水銀メタノール溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$) (AccuStandard Inc.) をメタノールで 10 $\mu\text{g/mL}$ になるよう希釈したもの (水銀量の濃度は 0.6 を乗じた値となる)。

【試料溶液の調製】

試料を細切した後、各試料が入った 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) に超純水 1 mL 及び 0.5 mol/L 塩酸を 50 mL を加え、30 分間放置する。次に、シクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v) 10 mL を加えて 5 分間激しく振り混ぜたのち、上澄液 (シクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v)) 層及び一部境界層を遠心分離用 50 mL ポリプロピレン製遠沈管 ① に分取し 1 分間 3,000 回転で 5 分間遠心分離を行う。遠心分離後の上澄液 (シクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v)) 層を 50 mL ポリプロピレン製遠沈管 (II) に分取し、残液は先ほどの 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) に戻す。再び、100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) にシクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v) 10 mL を加えて 5 分間激しく振り混ぜたのち、先と同様に上澄液 (シクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v)) 層及び一部境界層を遠心分離用 50 mL 遠沈管 ① に移し 1 分間 3,000 回転で 5 分間遠心分離を

行う。遠心分離後の上澄液 (シクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v)) 層を 50 mL ポリプロピレン製遠沈管 (II) に分取し、残液は先ほどの 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) に戻す。100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) 中の残液及び繊維試料をガラスろ過器で吸引ろ過し、シクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v) 5 mL 程度を用いて、ガラスろ過器内にある繊維を洗浄し、ろ液を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管に受ける。ろ液の上澄液 (シクロヘキサン/酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v)) 層を分取し、50 mL ポリプロピレン製遠沈管 (II) に合わせる。50 mL ポリプロピレン製遠沈管 (II) にシステイン-アセテート溶液 10 mL を正確に加えて振り混ぜたのち、静置し、更に必要があれば遠心分離を行ったのち、システイン-アセテート溶液層 (下層) を分取し、これを試験溶液とする (図 2)。

【比較用標準試料① (低濃度)、比較用標準試料② (高濃度) の調製】

標準液① (比較用標準試料① (低濃度) 用) 及び標準液② (比較用標準試料② (高濃度) 用) を、それぞれ 0.167 mL、超純水 1 mL を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) にピペッターで量り採り、0.5 mol/L 塩酸 50 mL を加え、30 分間放置し、以下【試料溶液の調製】の場合と同様に操作したものを、それぞれ比較用標準試料① (低濃度)、比較用標準試料② (高濃度) とする。

※それぞれ $n=3$ での実施を依頼した。

B.2 未規制元素の分析法開発と実態に関

する研究：おもちゃにおける規制有害元素の含有実態調査

測定対象試料は、対象年齢が 6 歳以上のおもちゃで、スライム及びフィンガーペイント等の計 20 試料を購入し、試験に供した。測定対象金属類は「食品衛生法」及び「ISO 8124-3:2020 Safety of toys Part 3: Migration of certain elements (特定元素の移行)」^{7, 8)} や「ST マーク制度」で対象の金属類のうちの B、Sb、As、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg 及び Se の 9 種の金属類とした。

本研究の測定対象試料は対象年齢が 6 歳以上と「食品衛生法」の指定おもちゃに該当せず、また、「ISO 8124-3」も 6 歳未満の幼児用おもちゃを対象としているため、本研究のおもちゃは本来対象外であるが、金属類の溶出による曝露を想定し、溶出試験を行った。

【装置】

誘導結合プラズマ質量分析計（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 iCAP RQ ICP-MS）

【試料】

市販のスライム 12 製品、ねんど 2 製品、チョーク 2 製品、クレヨン 1 製品及びフィンガーペイント 3 製品の合計 20 製品を購入し、分析に供した。詳細を表 2 に示す。

【試薬】

試薬

- ・塩酸（富士フイルム和光純薬製、有害金属測定用）
- ・硝酸（関東化学製、Ultrapur）

- ・汎用混合標準液 XSTC-622 (SPEX 社製)
- ・ベリリウム標準液 (Be100ppm) (富士フイルム和光純薬製、原子吸光分析用)
- ・ロジウム標準液 (Rh1000ppm) (富士フイルム和光純薬製、原子吸光分析用)
- ・テルル標準液 (Te1000ppm) (富士フイルム和光純薬製、JCSS)
- ・イリジウム標準液 (1000ppm) (Acros Organics 製、AAS 分析用)

調製試薬

- ・0.07 mol/L 塩酸
塩酸（富士フイルム和光純薬製、有害金属測定用）を超純水で希釈して調製した。
- ・10%硝酸
硝酸（関東化学製、Ultrapur）を超純水で希釈し、硝酸（関東化学製、Ultrapur）を 100%とした濃度として調製した。
- ・検量線用混合標準液
汎用混合標準液 XSTC-622 (SPEX 社製) を 10%硝酸で最大希釈倍率を 100 倍として希釈し、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 及び 100 ng/L に調製した。
- ・内部標準液
富士フイルム和光純薬製のベリリウム標準液、テルル標準液、ロジウム標準液及び Acros Organics 製のイリジウム標準液を調製し、それぞれ 5 µg/L、5 µg/L、0.005 µg/L 及び 0.005 µg/L となるよう 10%硝酸で調製した。

【試料溶液の調製及び試験】

試料溶液の調製

試料溶液の調製は「ISO 8124-3:2020 Safety of toys Part 3: Migration of certain

elements (特定元素の移行)」に準拠した。具体的な操作は下記の通りである。対象おもちゃ試料 0.4 g を秤量して 100 mL のポリプロピレン瓶に分取し、それに 37°C に加温した 0.07 mol/L 塩酸溶液を 20 mL 加え、静かに混和し、37°C にて遮光して 1 時間、30 rpm にて振とう後、さらに 1 時間 37°C にて遮光して静置した。その後、直ちに 50mL のポリプロピレン製遠沈管に全量を移して 1000 g にて遠心分離し、上清を 0.2 μ m セルロースフィルターでろ過した。その後、ろ液を 10%硝酸溶液にて 5 倍希釈し、また、5 倍希釈では検量線の上限を超える場合はさらに高倍率の希釈を 10%硝酸溶液にて行い、試料溶液とした。(図 4)。

C. 結果及び考察

C.1 有害試薬を用いない代替有機水銀化合物試験法の妥当性評価

6 機関による添加回収試験の結果を、表 3～7 及び図 5～8 に示す。

表 3 に各参加機関における測定法等の詳細を示した。「家庭用品規制法」において、「家庭用品中の有害物質試験法」による有機水銀化合物の試験法はフレイムレス原子吸光法 (AAS) の加熱気化－金アマルガム法もしくは還元気化法と規定されている。本妥当性評価試験の参加機関においては、加熱気化－金アマルガム法が 2 機関、還元気化法が 3 機関、両方法とは異なる誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が 1 機関であった。ICP-MS は AAS に比べて、極めて高い感度と検出限界の低さ (ppt レベルまで測定可能、AAS は ppb レベル)、信号の安定性が高く再現

性に優れる (AAS は試料溶液の加熱過程でばらつきが生じることがある)、試料中のマトリックスの干渉を抑制する方法や機構で高精度を維持できる (AAS はマトリックスの影響を受けやすい)、広いダイナミックレンジ (AAS は測定濃度範囲が狭い) という点等で全般的に AAS に比べて精度・感度で優位性がある。「家庭用品中の有害物質試験法」の通則にある、“2. 試験法各条に掲げる試験法 (以下「規定試験法」という。) に代わる方法で、それが規定試験法以上の精度のある場合には、その試験法を用いることができる。”から適合と判断し、本妥当性評価試験の評価対象から排除しないこととした。加熱気化－金アマルガム法を採用した 2 機関が使用した日本インスツルメンツ社製 MA-3000 及びマイルストーンゼネラル社製 DMA-80 とともにいわゆる全自動水銀測定装置で前処理を必要としない方法で本妥当性評価試験の SOP に従って調製した試料溶液をそのまま測定可能であるのに対し、3 機関が採用した還元気化法は本妥当性評価試験の SOP に従って調製した試料溶液をさらに JISK0102:2019 工場排水試験方法の 66.1.1 に準じた前処理が必要であり、前述の加熱気化－金アマルガム法に比べて、本妥当性評価試験で評価する代替溶媒の抽出効率以外の分析結果に影響する要因を内包している。また、ICP-MS については、本妥当性評価試験の SOP に従って調製した試料溶液 (システイン-アセテート溶液) に高濃度に含まれる Na 及び S について、特に Na 濃度が通常の標準的な導入システムの ICP-MS の上限の 0.2%未満となり、かつ、ICP-MS における

Hg の検量線の上限を超えないように、10%硝酸+Au200ppb 溶液で 1000 倍に 2 段階希釈することで測定可能となる。3 方法の本妥当性評価試験の SOP に従って調製した試料溶液に対する追加処理による分析結果への影響は、加熱気化—金アマルガム法<ICP-MS<還元気化法の順で大きくなると考えられる。

表 4 及び 5 に添加回収試験における低濃度試料及び高濃度試料の検出値 (ng) を示す。表 4 の低濃度試料について各参加機関の検出値は、機関 A が 84.9 ng~95.1 ng、機関 B が 80.4 ng~87.9 ng、機関 C が 72.4 ng~84.2 ng、機関 D が 71.4 ng~81.1 ng、機関 E が 83.5 ng~90.7 ng 及び機関 F が欠測~88.8 ng であった。また、表 5 の高濃度試料について各参加機関の検出値は、機関 A が 853 ng~907 ng、機関 B が 760 ng~884 ng、機関 C が 782 ng~866 ng、機関 D が 773 ng~831 ng、機関 E が 819 ng~871 ng 及び機関 F が 13.6 ng~933 ng であった。

図 5~8 に各機関の検量線を示す。各機関とも決定係数(R²)0.9994~1 の良好な直線性が得られていた。表 6 に添加回収試験における低濃度試料及び高濃度試料の回収率 (%) を示す。低濃度試料の回収率については 57.7%~89.9%、高濃度試料については 44.6%~88.5%であった。両試料ともに回収率が低かった機関 F については、併行精度が低濃度試料で 63%、高濃度試料で 101%とばらつきが非常に大きく、分析結果に大きな影響を与える要因があることが予想され、また、当機関は低濃度試料の 1 試料で欠測（未検出）があった。そのため、Smirnov-Grubbs 検定によ

り、データの最大値や最小値が外れ値であるか検討した。その結果、低濃度試料では機関 F について最小値が外れ値であることが保留 ($p=0.1194$)、高濃度試料では機関 F について棄却 ($p=0.0024$) となり、低濃度試料では欠測、高濃度試料では外れ値と判定されたため、除外した。

表 7 に採用された 5 機関における添加回収試験の結果を示す。「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」¹⁰ に準じて、添加する試験物質濃度の区分の $0.1<\sim\leq 1000$ のクライテリアと比較した。その結果、真度 (%) は、低濃度試料で 74.9%~89.9%、高濃度試料で 79.9%~88.5%であり、いずれの試料とも真度 (%) の目標 (70%~120%) を満たした。併行精度は、低濃度試料で 3.5%~6.9%、高濃度試料で 2.6%~5.7%であり、いずれの試料とも併行精度の目標 (<10%) を満たした。室内精度及び室間精度の判定基準については、一般に、理化学分析において室内精度<室間精度であるとされていることから、室間精度が室内精度の判定基準を下回っていることが確認されれば、室内精度の判定基準を満たすと判断できる^{9,10}。室間精度は、低濃度試料で 7.4%、高濃度試料で 3.9%であり、室内精度の目標 (<15%) を満たす結果となった。このことから、室内精度についても目標を満たすと判断した。

以上の本試験法の妥当性評価試験の結果より、真度 (回収率)、併行精度及び室内精度の全項目において目標を満たし、妥当性が確認された。

C.2 未規制元素の分析法開発と実態に関

する研究：おもちゃにおける規制有害元素の含有実態調査

対象年齢が 6 歳以上のおもちゃで、スライム及びフィンガーペイント等の計 20 試料を購入し、「ISO 8124-3:2020 Safety of toys Part 3: Migration of certain elements（特定元素の移行）」や「ST マーク制度」で対象の金属類のうち、最も多い B、Sb、As、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg 及び Se の 9 種の金属類を対象とし、本研究の測定対象試料は対象年齢が 6 歳以上と「食品衛生法」の指定おもちゃに該当せず、また、「ISO 8124-3」も 6 歳未満の幼児用おもちゃを対象としているため本来対象外であるが、金属類の溶出を想定した溶出試験を行った。図 9～11 に各金属類の定量に用いた検量線及び表 8 に対象金属類の検出状況を示した。

溶出試験による試料溶液から、Se を除く 8 金属類がいずれかのおもちゃ試料 1 試料以上から検出された（表 8）。検出頻度は 100%であった B 及び Ba が最も高頻度で、次いで 45%（Pb、9 試料/20 試料）、40%（Cr、8 試料/20 試料）、30%（As、6 試料/20 試料）と続き、Cd、Sb 及び Hg は 5% の 1 試料/20 試料のみの検出であった。検出濃度は中央値での評価で、B の 680 mg/kg が最も高値を示し、次いで Ba が 8.15 mg/kg であり、Cr、Pb 及び As はほぼ同等のそれぞれ 0.0583 mg/kg、0.0579 mg/kg 及び 0.0514 mg/kg であった。1 検体のみの検出の Sb、Cd 及び Hg はそれぞれ 0.165 mg/kg、0.0352 mg/kg 及び 0.00171 mg/kg であった。

表 9 にスライム試料の溶出試験による試料溶液における対象金属類の検出状況

を示す。スライム試料においては、Se、Cd、Sb 及び Hg 以外の 5 金属類（B、Cr、As、Ba 及び Pb）がスライム試料 1 試料以上から検出された（表 9）。検出頻度は 100%（12 試料/12 試料）であった B 及び Ba が最も高頻度であったが、その他の 3 金属類（Pb、Cr 及び As）では 3 試料、2 試料及び 1 試料からの検出と低頻度であり、Cr と Pb は試料 No.12、As と Pb は試料 No.12 からの検出であった。検出濃度は中央値での評価で、B の 945 mg/kg が最も高値を示し、次いで Ba が 7.77 mg/kg であり、3 試料のみ検出の Pb では 0.0381 mg/kg、2 試料のみ検出の Cr では 0.0510 mg/kg 及び 0.0247 mg/kg、1 試料のみ検出の As では 0.0395 mg/kg であった。検出頻度及び中央値での検出濃度が高値を示した B の検出濃度の範囲は 245 mg/kg～2610 mg/kg で、次いで中央値が高かった Ba の検出濃度の範囲の 7.04 mg/kg～32.0 mg/kg に比べて最大値で約 80 倍も高く、主要な構成元素であった。スライムは市販品のほか薬局等で販売されている「ホウ砂」の水溶液と洗濯糊（ポリビニルアルコール）等でも手作りすることができる。ホウ砂は、鉍物（ホウ酸塩鉍物）の一種で、化学組成は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （四ホウ酸二ナトリウム・十水和物）で、ガラスに混ぜると熱衝撃や化学的浸食に強いホウケイ酸ガラスとなるため、耐熱ガラスなどの原料となるほか、ホウ素がポリマー（ポリビニルアルコール）を架橋しゲル化する反応を利用し、理科の実験や自由研究などでスライムを作るときによく用いられる。本溶出試験では、スライム試料の多くは溶出液の 0.07 mol/L 塩酸に溶解しているような性

状を示しており、そのため、製造原料の組成を反映したものと考えられる。

表 10 に粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料の溶出試験による試料溶液における対象金属類の検出状況を示す。粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料においては、Se 以外の 8 金属類で、とくに、Cd はチョーク 1 試料、Sb はフィンガーペイント 1 試料及び Hg はクレヨン 1 試料から、その他の金属類は 5 試料以上から検出された(表 10)。検出頻度では 100% (8 試料/8 試料) は B 及び Ba で、次いで 75% (6 試料/8 試料) は Cr 及び Pb、63% (5 試料/8 試料) が As、そして 13% (1 試料/8 試料) の Cd、Sb、Hg であった。検出濃度は中央値での評価で、Ba の 9.16 mg/kg が最も高値を示し、次いで B が 2.48 mg/kg であり、6 試料検出の Cr 及び Pb でそれぞれ 0.0733 mg/kg 及び 0.0680 mg/kg で、5 試料検出の As で 0.0540 mg/kg であった。検出頻度及び中央値での検出濃度が高値を示した B の検出濃度の範囲は 1.09 mg/kg～849 mg/kg で、849 mg/kg の試料 No.2 の粘土試料以外は、5 mg/kg 未満と、スライム試料とは異なる傾向を示した。一方、Ba については 7.32 mg/kg～17.5 mg/kg でスライム試料と同等の濃度範囲であった。濃度レベルは異なる元素もあったが、スライム同様両元素が主要な構成元素であった。

「ISO 8124-3」の限度値(表 11)と比較した。本研究の対象おもちゃで該当するのはスライムと粘土であるが、スライムの B についてのみ限度値超過が認められ、1250 mg/kg の限度値に対し、1580 mg/kg (試料 No.7)、1580 mg/kg (試料 No.10)

及び 2610 mg/kg (試料 No.13) であった。これらはいずれも中国製で対象年齢 6 歳以上と明記されている。おもちゃのスライムからのホウ素の高い移行は、EU の RAPEX (Rapid Exchange of Information System; 緊急警報システムのための迅速な情報交換システム)を通じて報告されており、2018 年 1 月から 2020 年 6 月までの期間に、ホウ素が過剰に移行したおもちゃスライムの 100 件の RAPEX 通知が公表され、その内 22 件が 2000 mg/kg を超えており、そのうち 4 件は 6000 mg/kg を超えている¹¹⁾。

D. まとめ

代替溶媒による有機水銀化合物試験法について 6 機関での妥当性評価試験を実施した。参加機関が用いた測定方法は、加熱気化一金アマルガム法が 2 機関、還元気化法が 3 機関、誘導結合プラズマ質量分析法が 1 機関で、検出値は、低濃度試料の検出値は機関 F の欠測～機関 A の 95.1 ng、高濃度試料の検出値は、機関 F の 13.6 ng～機関 F の 933 ng で、低濃度試料の設定値 100.2 ng 及び高濃度試料の設定値 1002 ng に対する回収率は、それぞれ 57.7% (機関 F)～89.9% (機関 A) 及び 44.6% (機関 F)～88.5% (機関)であった。

低濃度試料における欠測及び高濃度試料における Smirnov-Grubbs 検定による外れ値として棄却より、機関 F を不採用とし、採用した残りの 5 機関の結果について添加する試験物質濃度の区分の $0.1 < \sim \leq 1000$ の真度(回収率)(70～120%)、併行精度(<10%)、室内精度(<15%)の目標を満たすか判定した。その結果、低濃

度試料及び高濃度試料ともに、真度（回収率）及び併行精度の目標を満たし、また、室間精度の結果が室内精度の目標を満たしていることから室間精度も目標を満たしていると判断し、本試験法において、妥当性が担保されていることが確認された。

誤飲事故の背景から対象年齢が 6 歳以上のおもちゃについて 20 種類を購入し、「ISO 8124-3:2020」に基づいて特定金属元素の溶出試験を実施した。

溶出試験の結果 Se を除く 8 種類の金属元素が検出され、B と Ba が最も高頻度で検出された。検出濃度の中央値では B が最も高く 680 mg/kg であった。

スライム試料の結果、スライム試料からは、B と Ba が高頻度かつ高濃度で検出された。特に B の検出濃度範囲は 245 mg/kg から 2610 mg/kg で、主要な構成元素であった。

その他のおもちゃの結果、粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料では、Se 以外の 8 種類の金属元素が検出された。B と Ba が主要な構成元素で、特に Ba の検出濃度が高かった。

「ISO 8124-3」の限度値と比較した結果、スライムの B についてのみ限度値超過が認められた。超過した 3 試料は中国製のスライム試料で、1250 mg/kg の限度値に対し、1580 mg/kg や 2610 mg/kg であった。

E. 研究発表

E1. 論文発表

- 1) 小峯宏之, 久保田領志, 吉田正雄, 鈴木俊也, 五十嵐良明, 猪又明子, 河上強志（印刷中）：有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（家庭用品規

制法）における有機水銀化合物試験の改良法、薬学雑誌（受理）

E.2 学会発表

- 1) 久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明, 内山奈穂子（2024）：マイクロ波分解-ICP-MS を用いた家庭用品に含まれる微量元素の含有実態調査, 第 32 回環境化学討論会（第三回環境化学物質合同大会, 広島, 7 月 4 日, 講演要旨集, P-132.
- 2) 久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明, 内山奈穂子（2024）：マイクロ波分解-ICP-MS を用いた市販家庭用品中金属類の含有実態調査（第二報）, 第 61 回全国衛生化学技術協議会年会, 堺, 11 月 22 日, 講演要旨集, 212-213.

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

G. 引用文献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（法律第百十二号、昭和 48 年 10 月 12 日）
- 2) 久保田領志、小峯宏之 家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究 家庭用品中の有害元素の試験法及びその事態に関する研究 厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）分担研究年度終了報告書、令和 4 年度

- 3) 久保田領志、小峯宏之 家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究 家庭用品中の有害元素の試験法及びその事態に関する研究 厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）分担研究年度終了報告書、令和 5 年度
- 4) 食品衛生法施行規則の一部を改正する省令（令和 6 年厚生労働省令第 115 号）
- 5) 一般社団法人日本玩具協会、玩具安全事業（ST マーク）について
https://www.toys.or.jp/jigyoush_top.html
- 6) 厚生労働省：厚生労働省健康・生活衛生局食品基準審査課課長・食品監視安全課長通知「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」の作成及び「第 2 版 食品中の食品添加物分析法」の改正について
（健生食基発 0308 第 1 号 健生食監発 0308 第 1 号）令和 6 年 3 月 8 日
- 7) ISO, International Standard ISO8124-3, Safety of toys —Part 3: Migration of certain element（2020 年 3 月）
- 8) ISO, International Standard ISO8124-3, Safety of toys —Part 3: Migration of certain elements, AMENDMENT 1: Limits for boron and other elements in slime, and barium in modelling clay（2023 年 3 月）
- 9) 厚生労働省：厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインに関する質疑応答集（Q&A）について」（食安基発 1208 第 1 号）平成 23 年 12 月 8 日（2011）
- 10) AOAC International, AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC International, Gaithersburg, MD, USA（2002）
- 11) Braver, M.W. den, Schakel, D.J., Hendriks, H.S., Schuur, A.G., Brand, W., Sijm, D.T.H.M., Bouma, K.: Monitoring and risk assessment of hazardous chemicals in toy-slime and putty in The Netherlands, Regul Toxicol Pharmacol 2021; 125: 105000.

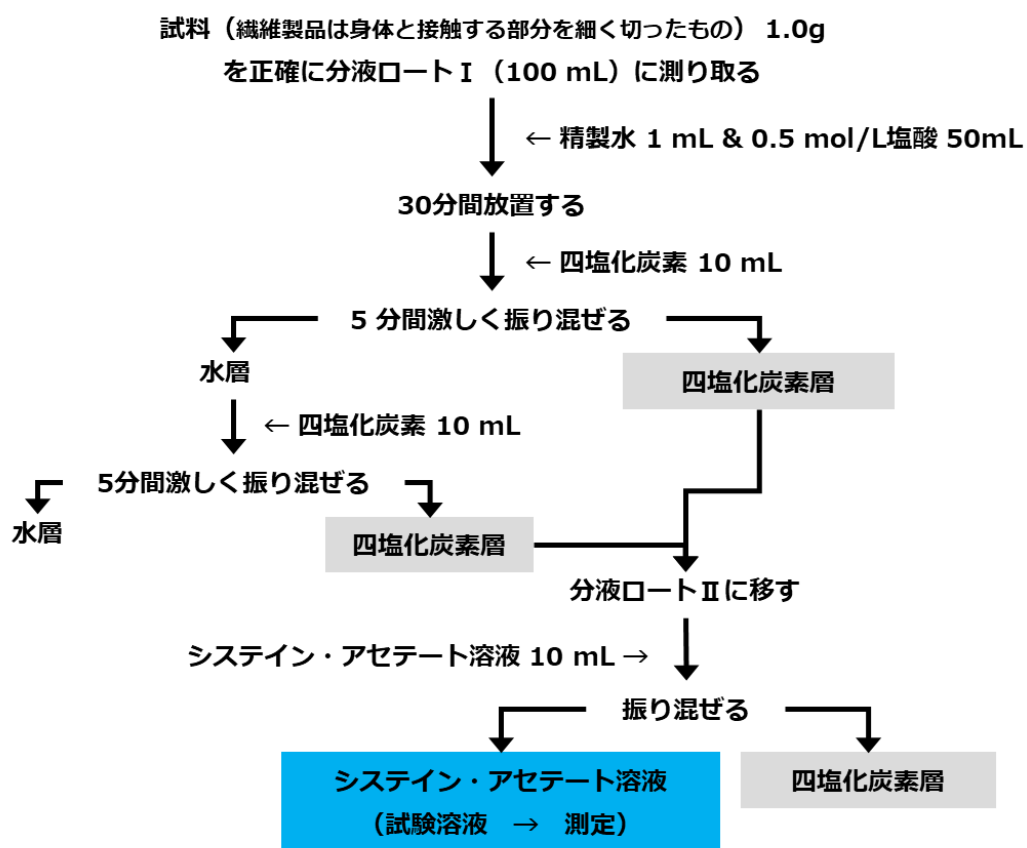


図1 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の
現行法による操作フロー

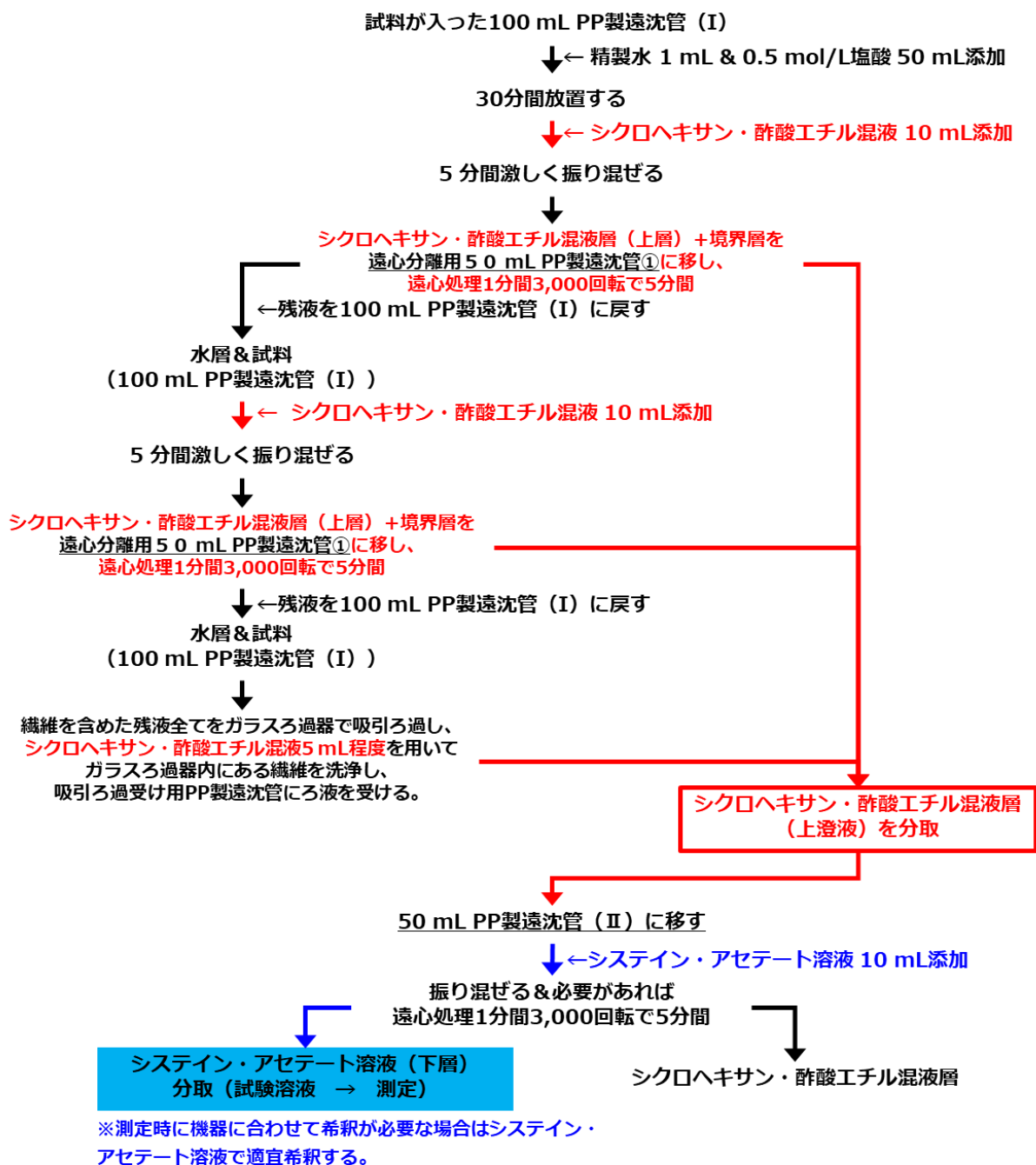


図2 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の代替溶媒を用いた操作フロー

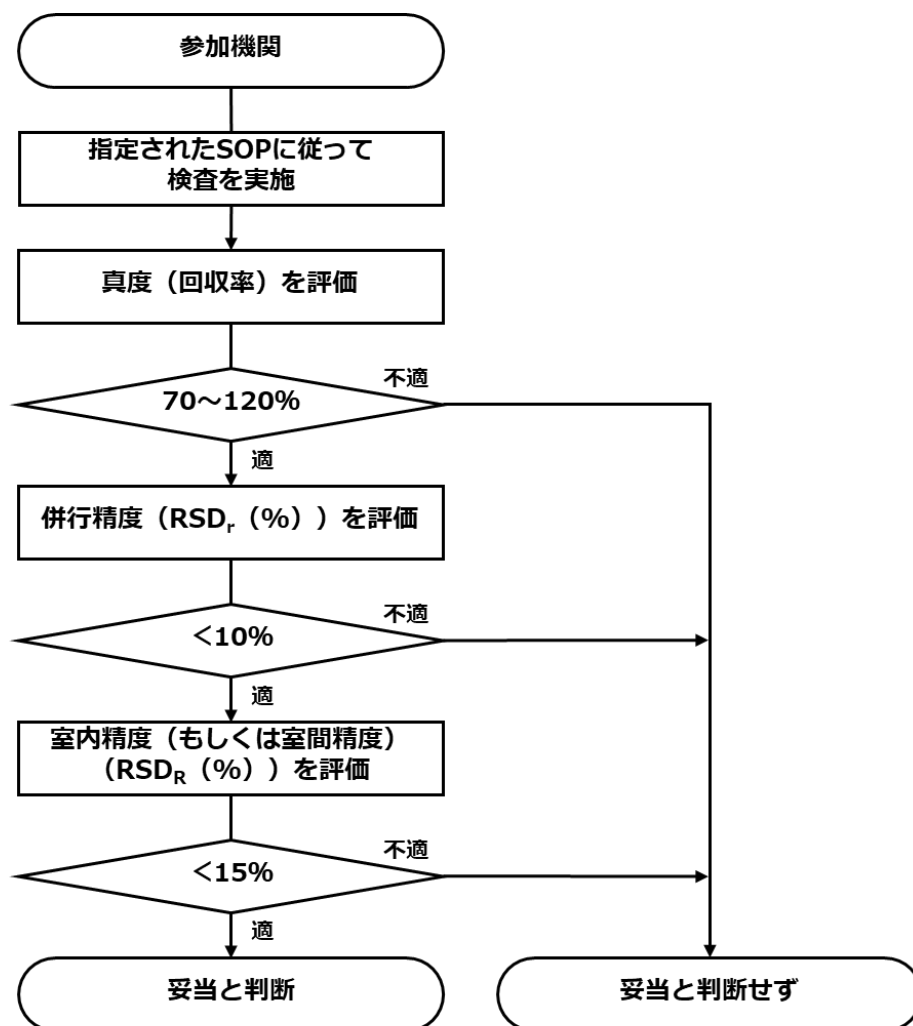


図3 試験方法の妥当性評価のフローチャート

表1 妥当性評価の判定基準

添加する試験物質濃度 (mg/kg)	真度 (%)	併行精度 (RSD _r %)	室内精度 (RSD _R %)
≤0.001	40 ~ 120	< 22	< 22
0.001 < ~ ≤0.01	60 ~ 120	< 22	< 22
0.01 < ~ ≤0.1	70 ~ 120	< 11	< 22
0.1 < ~ ≤1000	70 ~ 120	< 10	< 15
1000 <	70 ~ 120	< 10	< 15

表2 おもちゃ試料の詳細情報

No.	名称	種類	分析した試料の色
1	クツワ バケツ入りこむぎこねんど	粘土	水色
2	Kitwell シルキーサンド クッキー屋さん セット	粘土	青
3	LamPlanning ビーズスライム 伸びる スライム 粘土	スライム	青
4	クレヨラ 水でおとせる ジャンボチョーク ネオンカラー	チョーク	青
5	DAISO 水で落とせるお絵かきクレヨン	クレヨン	青
6	日本理化学工業 ダストレスチョーク 7色	チョーク	白
7	オンダ スライムキット フルーツがぶるってい	スライム	緑
8	メガハウス スライム	スライム	緑
9	TecBillion DIY スライム セット	スライム	水色
10	Generic とろとろスライム	スライム	青
11	成近屋 スライム クリアジェル	スライム	青
12	ELMER'S コズミック シマー スライム	スライム	青 (ラメ)
13	ぶるぶるゼリースライム	スライム	赤
14	ふわふわスライム	スライム	緑
15	キッシーズ 韓国スライム ダイヤモンド	スライム	青
16	マシュマロスライミン	スライム	青
17	Hersil フィンガーペインティングセット	フィンガーペイント	水色
18	WadiRum フィンガーペインティングキット	フィンガーペイント	青
19	vamanny 指の塗り絵 - 7 色の面白いフィンガー ペイント キット (子供用)	フィンガーペイント	水色
20	ラッキースライムねんど ふくきち 24個入	スライム	青

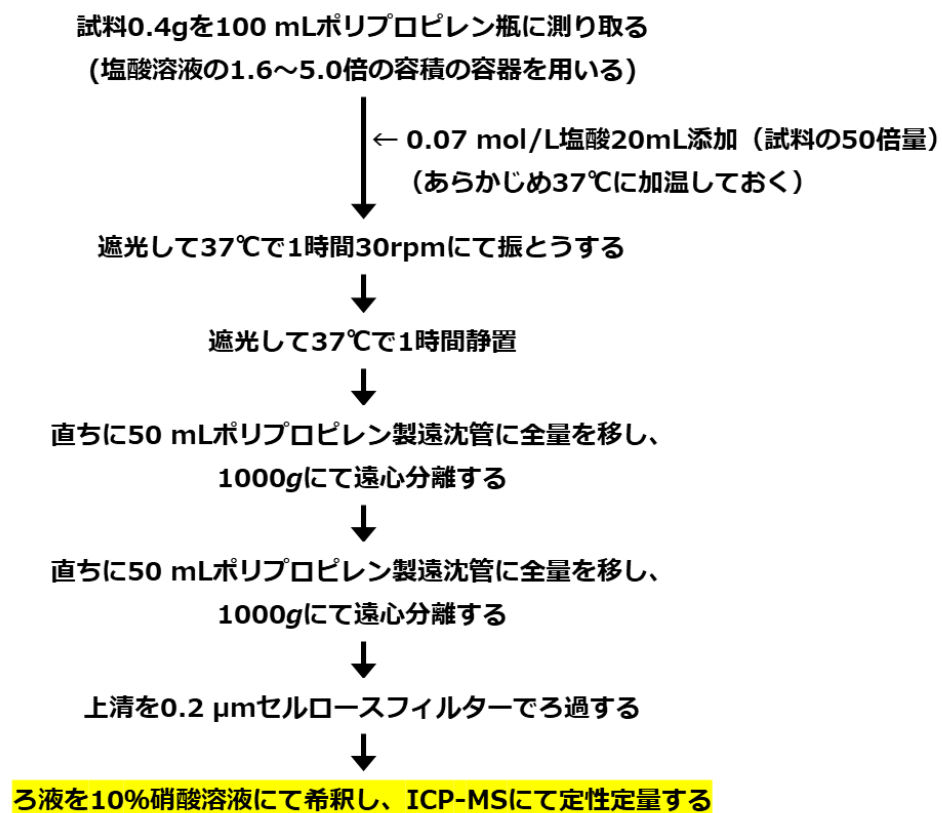


図4 ISO 8124-3による操作フロー

表3 各参加機関における測定法等の詳細

参加機関	用いた測定方法	機用機器メーカー	用いた測定方法
機関A	加熱気化—金アマルガム法	日本インスツルメンツ	MA-3000
機関B	還元気化法	日本インスツルメンツ	RA-4300
機関C	還元気化法	日本インスツルメンツ	RA-5A, RD-5, SC-5
機関D	加熱気化—金アマルガム法	マイルストーンゼネラル	DMA-80
機関E	ICP-MS法	サーモフィッシャーサイエンティフィック	iCAP RQ
機関F	還元気化法	日本インスツルメンツ	RA-5100A

表4 添加回収試験の結果（検出値）（低濃度試料）

参加機関	添加量(ng)	検出値 (ng)					平均	標準偏差	相対標準偏差(%)
		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5			
機関A	100.2	84.9	87.4	91.2	92.0	95.1	90.1	4.00	4.4
機関B	100.2	80.4	86.4	86.6	84.0	87.9	85.0	2.97	3.5
機関C	100.2	84.2	72.4	84.0	74.4	77.9	78.6	5.41	6.9
機関D	100.2	74.4	81.1	73.6	74.9	71.4	75.1	3.63	4.8
機関E	100.2	86.6	90.7	90.4	83.5	83.6	86.9	3.49	4.0
機関F	100.2	75.5	52.9	74.9	88.8	-3.24	57.8	36.4	63

表5 添加回収試験の結果（検出値）（高濃度試料）

参加機関	添加量(ng)	検出値 (ng)					平均	標準偏差	相対標準偏差(%)
		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5			
機関A	1002	866	853	902	905	907	886	25.26	2.8
機関B	1002	791	760	814	833	884	816	46.90	5.7
機関C	1002	866	857	864	838	782	842	35.07	4.2
機関D	1002	831	808	804	773	785	800	22.16	2.8
機関E	1002	822	871	826	819	832	834	21.35	2.6
機関F	1002	49.0	13.6	320	920	933	447	453.3	101

表6 添加回収試験の結果（回収率%）（まとめ）

	低濃度試料（添加量:100.2ng）			高濃度濃度試料（添加量1002ng）		
	平均値	標準偏差	併行精度（RSD _r （%））	平均値	標準偏差	併行精度（RSD _r （%））
機関A	89.9	4.0	4.4	88.5	2.5	2.8
機関B	84.9	3.0	3.5	81.5	4.7	5.7
機関C	78.4	5.4	6.9	84.0	3.5	4.2
機関D	74.9	3.6	4.8	79.9	2.2	2.8
機関E	86.8	3.5	4.0	83.2	2.1	2.6
機関F	57.7	36.4	63	44.6	45.2	101

表7 採用された機関における添加回収試験の結果（回収率%）（まとめ）

試料	機関A	機関B	機関C	機関D	機関E	平均	SD	室間精度（RSD _R （%））	最大値	最小値
低濃度	89.9	84.9	78.4	74.9	86.8	83.0	6.16	7.4	89.9	74.9
高濃度	88.5	81.5	84.0	79.9	83.2	83.4	3.25	3.9	88.5	79.9

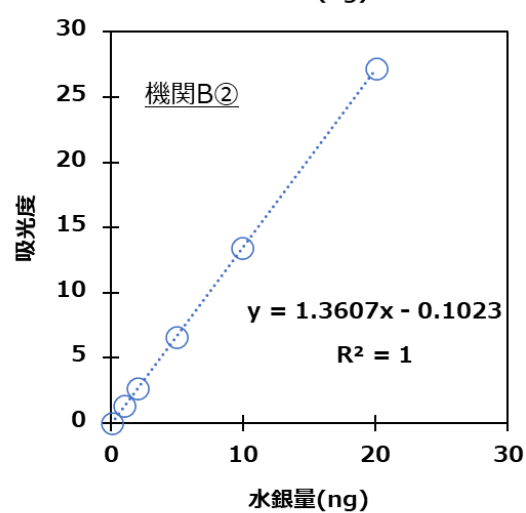
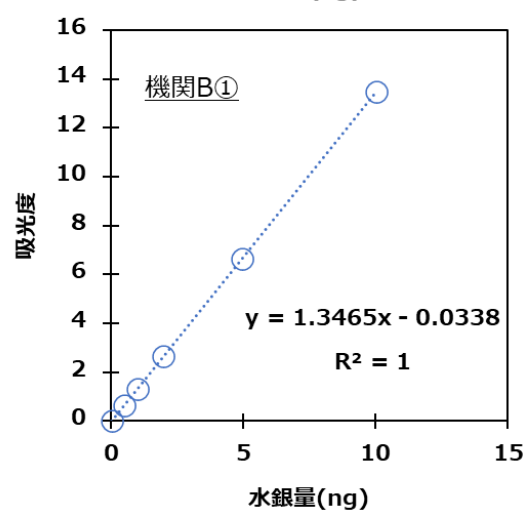
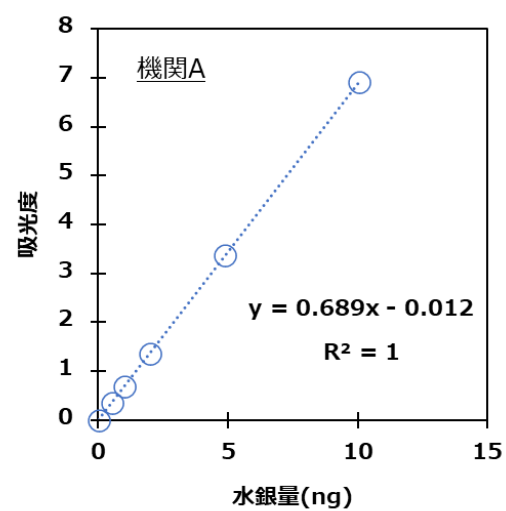


図5 水銀測定における検量線①

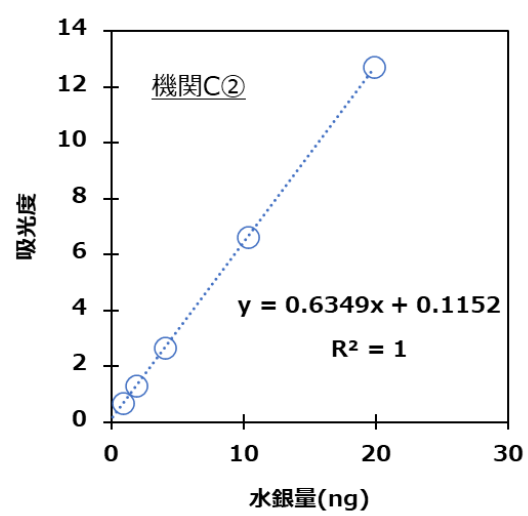
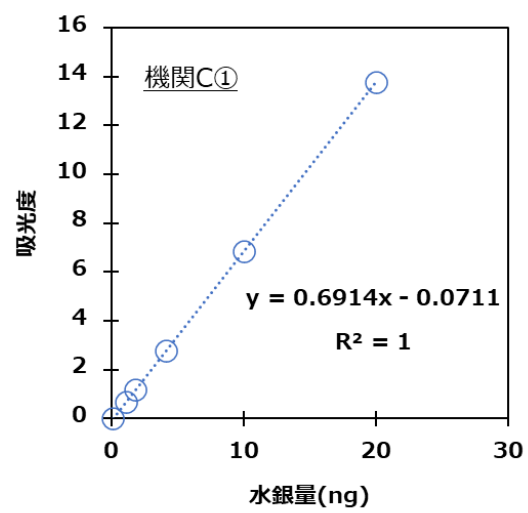


図6 水銀測定における検量線②

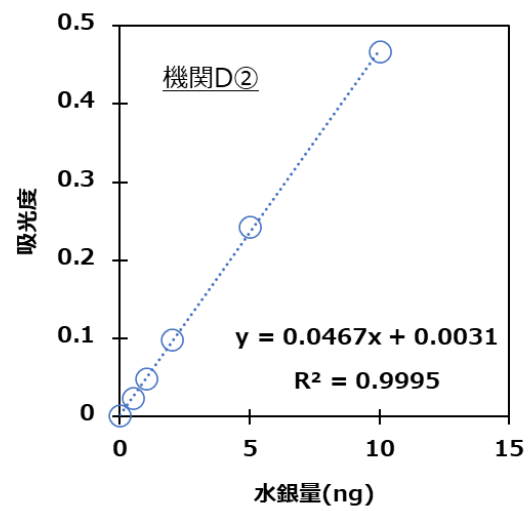
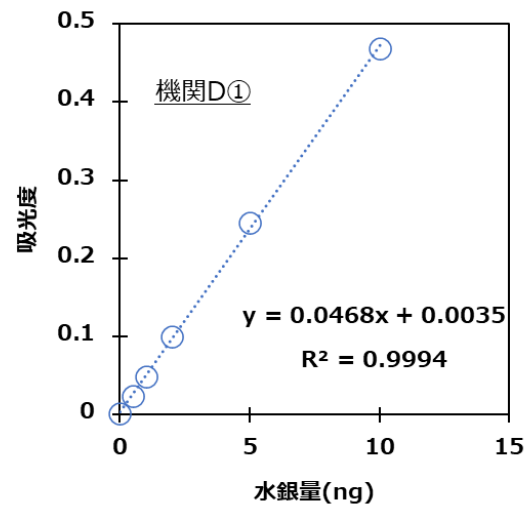


図7 水銀測定における検量線③

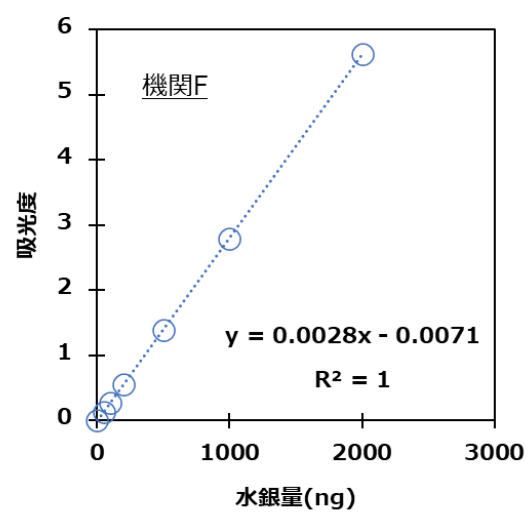
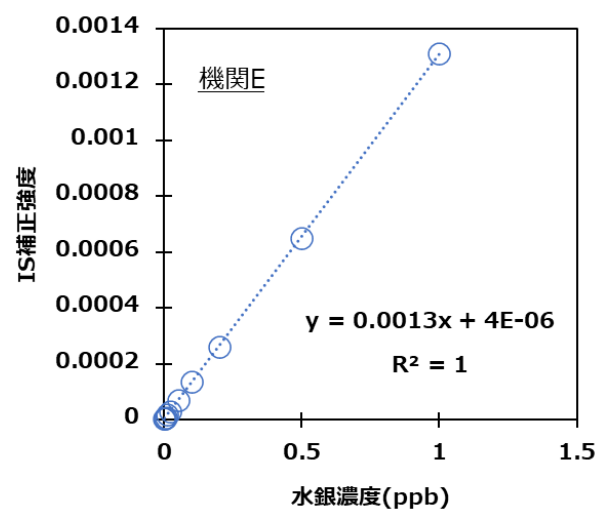


図8 水銀測定における検量線④

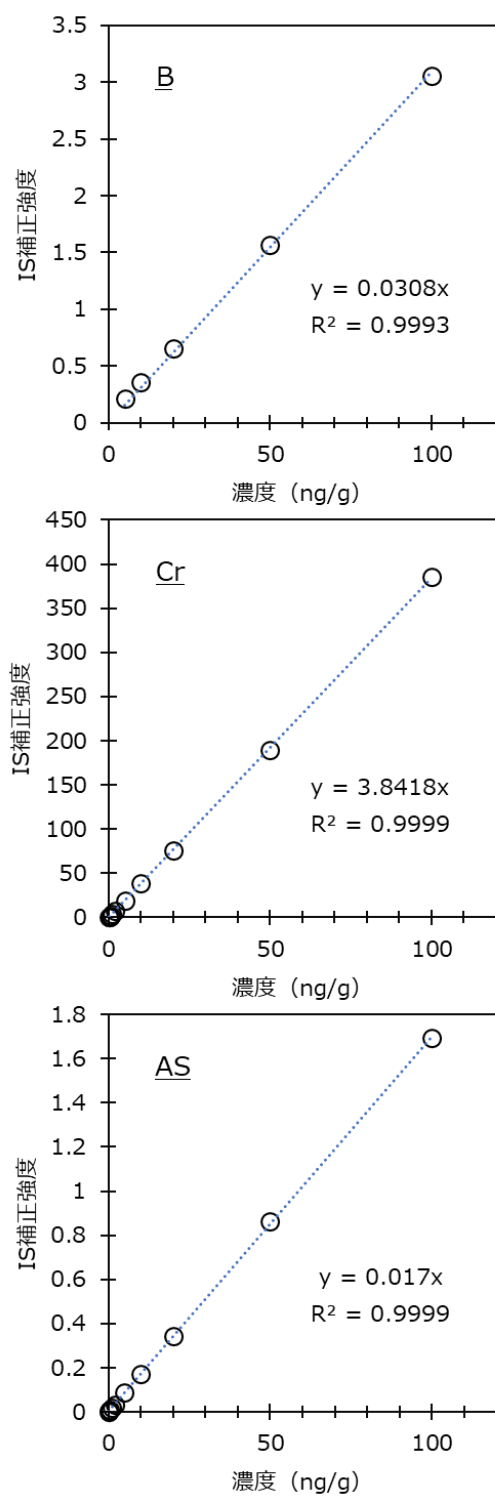


図9 ICP-MSによる対象金属類の検量線①

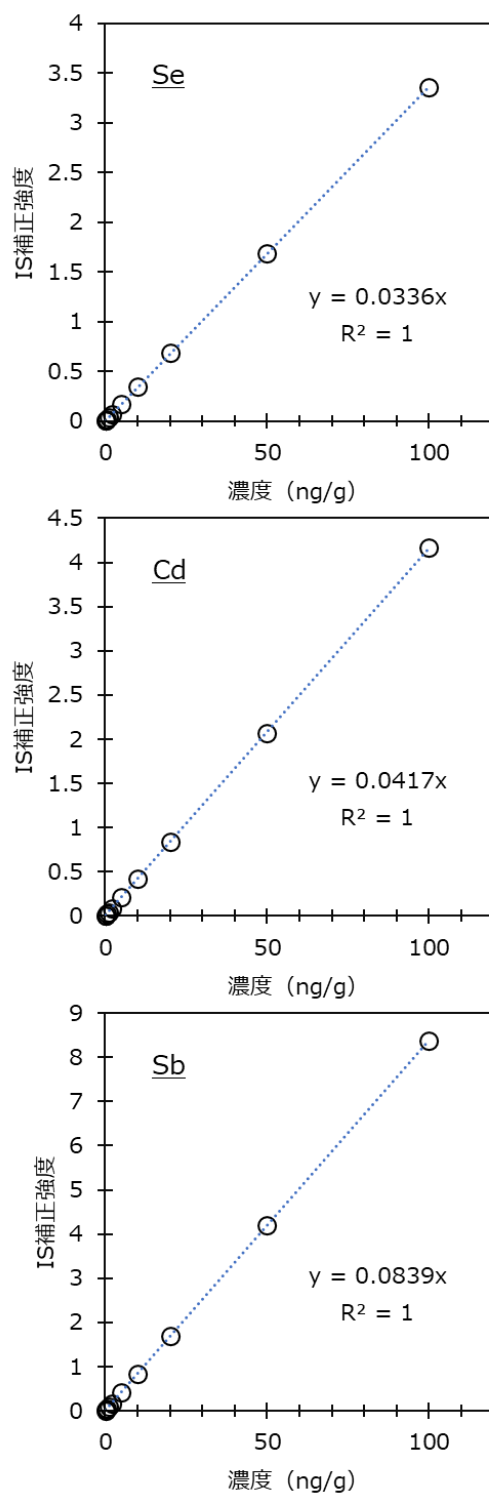


図10 ICP-MSによる対象金属類の検量線②

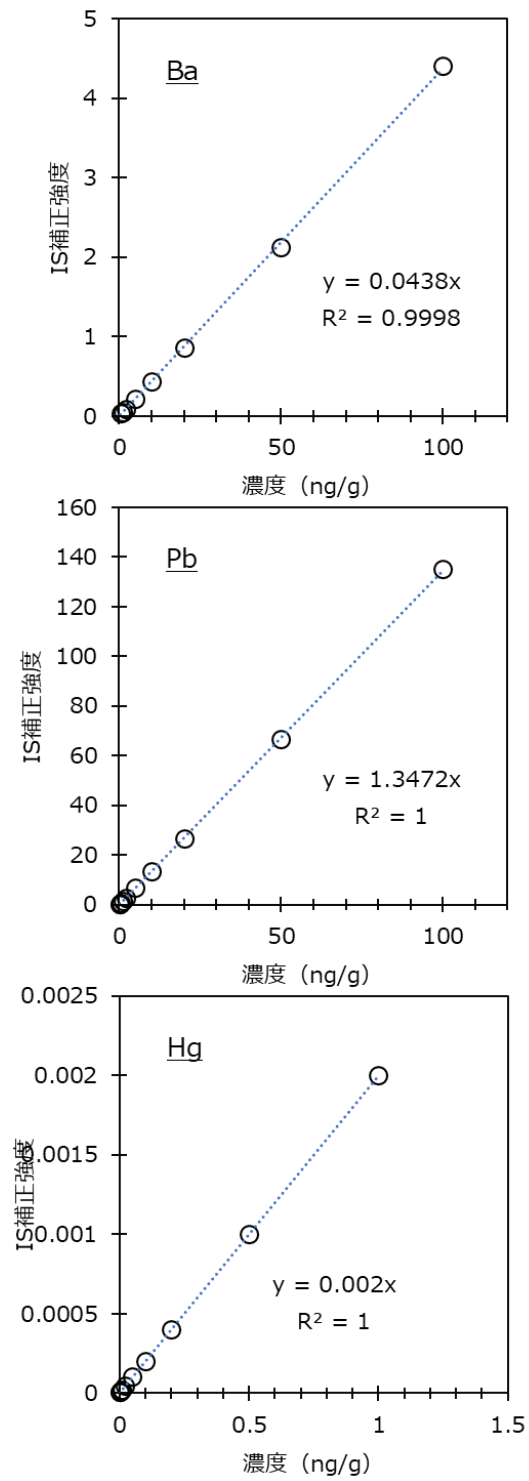


図11 ICP-MSによる対象金属類の検量線③

表8 おもちゃ試料における対象金属類の検出状況

No.	濃度 (mg/kg)								
	B	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
1	1.09	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	10.7	<0.00005	<0.005
2	849	0.259	0.0540	<0.005	<0.005	<0.005	10.8	<0.00005	0.0782
3	3.30	0.0866	0.0715	<0.005	<0.005	<0.005	9.30	<0.00005	0.187
4	2.48	0.0248	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	9.02	0.00171	0.0483
5	1.13	<0.005	0.0488	<0.005	0.0352	<0.005	17.5	<0.00005	<0.005
6	3.36	0.0991	0.107	<0.005	<0.005	<0.005	7.59	<0.00005	0.809
7	2.49	0.0599	0.0243	<0.005	<0.005	0.165	7.32	<0.00005	0.0579
8	2.11	0.0567	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	8.48	<0.00005	0.0396
9	851	0.0510	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	11.1	<0.00005	<0.005
10	1580	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	32.0	<0.00005	0.0381
11	245	<0.005	0.0395	<0.005	<0.005	<0.005	8.39	<0.00005	0.0936
12	1130	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.91	<0.00005	<0.005
13	1580	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.90	<0.00005	<0.005
14	736	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.22	<0.00005	<0.005
15	314	0.0247	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	13.2	<0.00005	0.0269
16	2610	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.64	<0.00005	<0.005
17	766	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.65	<0.00005	<0.005
18	1170	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.35	<0.00005	<0.005
19	624	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.22	<0.00005	<0.005
20	1040	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.04	<0.00005	<0.005
最大値(mg/kg)	2610	0.259	0.107	—	0.0352	0.165	32.0	0.00171	0.809
中央値(mg/kg)	680	0.0583	0.0514	—	—	—	8.15	—	0.0579
最小値(mg/kg)	1.09	0.0247	0.0243	—	—	—	7.04	—	0.0269
検出数(<i>n</i>)	20	8	6	0	1	1	20	1	9
検出頻度(%)	100	40	30	0	5	5	100	5	45

表9 スライム試料における対象金属類の検出状況

No.	濃度 (mg/kg)								
	B	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
3	851	0.0510	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	11.1	<0.00005	<0.005
7	1580	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	32.0	<0.00005	0.0381
8	245	<0.005	0.0395	<0.005	<0.005	<0.005	8.39	<0.00005	0.0936
9	1130	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.91	<0.00005	<0.005
10	1580	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.90	<0.00005	<0.005
11	736	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.22	<0.00005	<0.005
12	314	0.0247	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	13.2	<0.00005	0.0269
13	2610	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.64	<0.00005	<0.005
14	766	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.65	<0.00005	<0.005
15	1170	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.35	<0.00005	<0.005
16	624	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.22	<0.00005	<0.005
20	1040	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.04	<0.00005	<0.005
最大値(mg/kg)	2610	0.0510	0.0395	—	—	—	32.0	—	0.0936
中央値(mg/kg)	945	—	—	—	—	—	7.77	—	0.0381
最小値(mg/kg)	245	0.0247	—	—	—	—	7.04	—	0.0269
検出数(<i>n</i>)	12	2	1	0	0	0	12	0	3
検出頻度(%)	100	17	8	0	0	0	100	0	25

表10 粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料における対象金属類の検出状況

No.	濃度 (mg/kg)								
	B	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
1	1.09	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	10.7	<0.00005	<0.005
2	849	0.259	0.0540	<0.005	<0.005	<0.005	10.8	<0.00005	0.0782
4	3.30	0.0866	0.0715	<0.005	<0.005	<0.005	9.30	<0.00005	0.187
5	2.48	0.0248	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	9.02	0.00171	0.0483
6	1.13	<0.005	0.0488	<0.005	0.0352	<0.005	17.5	<0.00005	<0.005
17	3.36	0.0991	0.107	<0.005	<0.005	<0.005	7.59	<0.00005	0.809
18	2.49	0.0599	0.0243	<0.005	<0.005	0.165	7.32	<0.00005	0.0579
19	2.11	0.0567	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	8.48	<0.00005	0.0396
最大値(mg/kg)	849	0.259	0.107	—	0.0352	0.1654	17.5	0.00171	0.809
中央値(mg/kg)	2.48	0.0733	0.0540	—	—	—	9.16	—	0.0680
最小値(mg/kg)	1.09	0.0248	0.0243	—	—	—	7.32	—	0.0396
検出数(<i>n</i>)	8	6	5	0	1	1	8	1	6
検出頻度(%)	100	75	63	0	13	13	100	13	75

表11 ISO 8124-3における玩具のカテゴリごとの対象元素の限度値

おもちゃのカテゴリ	限度値 (mg/kg)								
	B	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
粘土とパテ	3750	25	25	500	50	60	350	25	90
フィンガーペイント	—	25	10	50	15	10	350	10	25
スライム	1250	25	10	50	15	10	350	10	25