

## 平成 21 年度 安全情報

項目	内容
テーマ	デコレーションケーキ等のオーナメント(飾り)の衛生学的実態調査
概要	<p>米国では、平成19年に中国製玩具から鉛やカドミウムが相次いで検出され、多くの中国製玩具が自主回収された。このため、厚生労働省は平成20年3月におもちゃの規格基準を改正し、規制の対象となるおもちゃの範囲を拡大するなど、鉛やカドミウムの規制を強化した。</p> <p>また、器具・容器包装についても、平成20年7月に規格基準の改正を行い、鉛やカドミウムの溶出規制の強化を図った。</p> <p>一方、ケーキのオーナメント(不可食の飾り)は、食品に直接接触する部分について、器具の規格に適合するよう指導してきたが、食品に接触しない部分は食品衛生法による規制の対象外となっており、その衛生学的な実態も明らかではなかった。</p> <p>ケーキ等に使用するオーナメントについては、そのデザインにより、さまざまなパーツが食品に直接接触してしまう可能性のある製品が流通していることから、その安全性と使用実態等について、食品衛生法の器具・容器包装の規格を参考に調査を行った。</p> <p>検査の結果、食品に接触するスティック部分は食品衛生法の規格に適合していた。装飾部分については、材質試験で 67 検体中 35 検体から鉛を、10 検体からカドミウムを検出し、溶出試験では 18 検体から鉛を検出した。また、指定外着色料のローダミンを 4 検体から検出した。可塑剤については、ポリ塩化ビニルの使用が確認された 2 検体ともフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)を検出した。</p>
添付資料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・デコレーションケーキ等のオーナメント(飾り)の衛生学的実態調査(平成21年度全国食品衛生監視員研修会関東ブロック研修大会発表抄録)</li> <li>・食品衛生法における器具・容器包装及びおもちゃの重金属(鉛)の規格基準について</li> <li>・玩具塗膜からのカドミウムおよび鉛の溶出試験(食品衛生学雑誌 Vol. 50 (2009), No. 2)</li> </ul>

# デコレーションケーキ等のオーナメント（飾り）の衛生学的実態調査

東京都健康安全研究センター多摩支所

## 1 調査目的

米国では、2007年に中国製玩具から鉛やカドミウムが相次いで検出され、多くの中国製玩具が自主回収された。我が国においても中国製玩具から鉛が検出され、自主回収が行われたが、高濃度の鉛を検出した木製機関車などについては、当時の食品衛生法では規制の対象外となっていた。

このため、厚生労働省は平成20年3月に省令等の改正により厚生労働大臣の指定するおもちゃ（以下「おもちゃ」という。）の範囲を拡大し、材質に係わらず鉛やカドミウム等の基準を適用するなど、乳幼児用おもちゃの規制を強化してきた。

また、器具・容器包装についても、国際規格との整合性を図るため平成20年7月に規格基準の改正を行い、鉛やカドミウムの溶出規制の強化を図ってきた。

一方、ケーキのオーナメント（不可食の飾り）は、食品に直接接触する部分について、器具の規格に適合するよう指導してきたが、食品に接触しない部分は食品衛生法による規制の対象外となっており、その衛生学的な実態も明らかではなかった。

こうした中、我々は管内の洋菓子メーカーからケーキ用オーナメントに関する相談を受けた。

ケーキ等に使用するオーナメントについては、そのデザインにより、さまざまなパーツが食品に直接接触してしまう可能性のある製品が流通していることから、その材質の安全性と使用実態等について、食品衛生法の器具・容器包装に対する規格を参考に、調査を実施することとした。

## 2 調査方法

### (1) 調査期間

平成20年4月から平成21年3月まで

### (2) 調査内容

#### ア オーナメントの検査

都内の菓子製造業、製菓材料卸売業、製菓材料販売業等から、延べ67検体を購入又は任意提出を受け、鉛やカドミウムなどの重金属や着色料、さらにポリ塩化ビニルを使用した製品については可塑剤の検査を実施した。

検査にあたっては、検査結果を速やかに製品の改良に反映させるため、オーナメントの各パーツ毎に検査を実施した。

#### イ オーナメントの使用実態調査

平成20年12月22日から25日まで、都内の百貨店、スーパー、コンビニエンスストア、菓子製造業、菓子販売業においてケーキ用オーナメントの使用実態を調査した。

総計100店について、店頭商品やカタログなどにより、オーナメントの使用の有無やオーナメントの種類、使用方法などについて調査を実施した。

### (3) 検査方法

#### ア 鉛・カドミウムの材質試験（定性試験）

オーナメントの各パーツに対し蛍光X線分析を行い、鉛およびカドミウムの含有を確認した。

#### イ 鉛・カドミウムの材質試験（定量試験）

蛍光X線分析において鉛あるいはカドミウムの含有が認められたパーツに対し、食品衛生法の合成樹脂製器具または容器包装の一般規格・材質試験（カドミウム及び鉛）を実施した。

試料に硫酸を加え、徐々に加熱し炭化させ、さらに 450℃の電気炉で灰化した。残留物に塩酸を加え乾固後、0.1N 硝酸に溶解し、原子吸光光度計または誘導結合プラズマ発光光度計で測定した。

#### ウ 鉛・カドミウムの溶出試験

材質試験において鉛あるいはカドミウムの含有が認められた試料に対し、溶出試験を実施した。試料の表面積 1cm<sup>2</sup>につき 2ml の 4%酢酸を加え、60℃に保ちながら 30 分間浸漬し、得られた溶出液を原子吸光光度計または誘導結合プラズマ発光光度計で測定した。

#### エ 着色料の溶出試験

オーナメントの各パーツについて食品衛生法で示された溶出試験を行い、着色料の溶出が認められた試料に対し、薄層クロマトグラフ法あるいは高速液体クロマトグラフ法を用いて食品衛生法施行規則別表第 1 に掲げる着色料の有無を確認した。

#### オ 可塑剤の含有試験

オーナメントを各パーツに分解し、材質鑑別試験を行った。材質鑑別試験によりポリ塩化ビニルであることが判明したパーツについては、アセトン及び n-ヘキサンの混合液に一晩浸漬し、その浸漬溶液を GC-MS に供し、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジイソノニルの分析を行った。

### 3 検査機関

健康安全研究センター 食品化学部 食品添加物研究科 容器包装研究室

### 4 調査結果

#### (1) オーナメントの検査結果

器具・容器包装の規格を表 1 に、また検査結果を表 2 に示した。

表 1 器具・容器包装の規格一覧

検査項目		溶出条件	規格
材質試験	カドミウム		100 μg/g 以下
	鉛		100 μg/g 以下
溶出試験	重金属	4%酢酸、60℃、30分	1 μg/ml 以下
	過マangan酸消費量	水、60℃、30分	10 μg/ml 以下
着色料			化学的合成品にあっては、施行規則別表第 1 掲載品目 <sup>※1</sup>
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)			使用してはならない <sup>※2</sup>

※1 着色料が溶出又は浸出して食品に混和するおそれのない場合を除く。

※2 ポリ塩化ビニルのみ。溶出又は浸出して食品に混和するおそれのない場合を除く。

#### ア 鉛

##### (7) 材質試験

67 検体中 35 検体 (52%) から鉛を検出した。器具・容器包装の規格を適用した場合、25 検体 (37%) が不適合となった。最大値は 5,200 μg/g であった。

##### (4) 溶出試験

材質試験で鉛を検出した 35 検体中 18 検体 (51%) から鉛の溶出を認めた。器具・容器包装の規格を適用した場合、18 検体 (51%) すべてが不適合となった。検出した鉛の最大値は 100 μg/ml だった。

#### イ カドミウム

##### (7) 材質試験

67 検体中 10 検体 (15%) からカドミウムを検出した。器具・容器包装の規格を適用した場合、不適合となった検体はなかった。検出したカドミウムの最大値は 21 μg/g だった。

(イ) 溶出試験

材質試験でカドミウムを検出した 10 検体についてカドミウムの溶出試験を実施したが、カドミウムの溶出を認めた検体はなかった。

ウ 着色料

67 検体中 21 検体 (31%) から着色料の溶出を認めた。

このうち、4 検体 (6%) から指定外着色料であるローダミンの溶出を認め、15 検体 (22%) からローダミン以外の指定外着色料の溶出を認めた。また 2 検体 (3%) から食品衛生法施行規則別表第一に掲げる着色料の溶出を認めた。

エ 可塑剤

材質鑑別によりポリ塩化ビニルの使用が確認された 2 検体のパーツ (いずれも松ぼっくり) について、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジイソノニルの検査を実施した。いずれのパーツからもフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)を検出した。

オ その他

オーナメントのスティック部位については、今回検査を実施したすべての検体について、問題となるものはなかった。

表2 ケーキ用オーナメントの検査結果一覧

検査項目		検体数	検出検体数	器具・容器包装の規格 不適合検体数
材質 試験	鉛	67	35	25
	カドミウム	67	10	0
溶出 試験	鉛	35	18	18
	カドミウム	10	0	0
着色料		67	21	4 (ローダミン検出)
可塑剤 (ポリ塩化ビニル製品のみ)		2	2	2 (フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)検出)

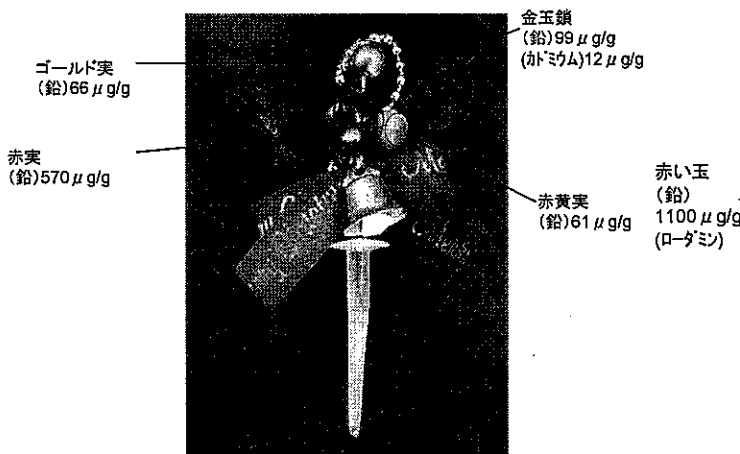


図1 鉛やカドミウムを検出したオーナメント例①

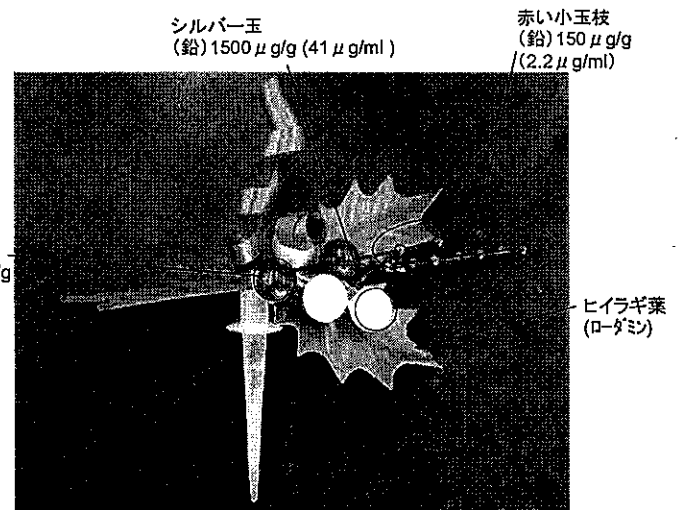


図2 鉛やローダミン(指定外着色料)の溶出を認めたオーナメント例②  
(括弧内の数値は溶出試験検出値)

## (2) オーナメントの使用実態調査結果

100 店舗について、クリスマスケーキのオーナメントの使用状況を調査した結果を表3に示した。

今回の調査では、洋菓子製造業者等の80%がオーナメントを使用していた。

オーナメントメーカーに対する聞き取り調査では、直接ケーキに刺すスティック部分以外がケーキに触れないように透明なフィルムでオーナメントを包む「カバー付加工」も可能であるとしていた。

しかし、実際に透明なフィルムでオーナメントを包んで使用していた事業者は10%であった。

表3 ケーキ用オーナメントの使用実態調査結果一覧

調査項目		業者数
オーナメント使用	包装なし	72
	包装あり（フィルムカバー等）	8
オーナメント使用せず		20
総計		100

## 5 考察とまとめ

今回実施したケーキ用オーナメント検査の結果、食品に明らかに接触するスティック部分については食品衛生法の規格に適合するものの、装飾部分には鉛やカドミウムなどの重金属やローダミンなどの指定外着色料、フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）といった化学物質が使用されている実態が明らかになった。

また、使用実態調査では、ケーキ用オーナメントのメーカーの中には、食品衛生上の配慮から、食品に直接接触しないよう、製品にカバーフィルムを装着して出荷している製造販売メーカーもみられた。

しかし、全体の8割にあたる洋菓子メーカーがケーキ用オーナメントを使用しており、その90%はカバーフィルムの装着といった対策を講じていなかった。

最近では、EUのRoHS指令をはじめとして、世界的に身近な生活環境から鉛やカドミウムなどの重金属を排除して行こうとする傾向がある中で、ケーキ用オーナメントについても重金属等の含有や溶出はできるだけ低く抑えるべきと考える。

こうしたことから、これまで実施した各種検査結果をオーナメントの製造販売業者にフィードバックし、鉛やカドミウムを含むパーツから、鉛やカドミウムを含まないパーツへの切り替えを進めるなどの指導をしており、こうした取り組みが、より安全なオーナメントの普及に役立つものと考えている。

また、オーナメントメーカーだけでなく、使用者に対する普及啓発も重要であるとの観点から、今後洋菓子の業界団体等に対しても必要な情報提供を実施する予定である。

## 食品衛生法における器具・容器包装及びおもちゃの重金属(鉛)の規格基準について

### 1 合成樹脂製の器具・容器包装及びおもちゃにおける重金属(鉛)の規格一覧

試験の種類		合成樹脂製の器具・容器包装	おもちゃ(塗膜及び金属製アクセサリーがん具)
材質試験	規格	100 $\mu$ g/g 以下	
溶出試験	規格	1 $\mu$ g/mL 以下	90 $\mu$ g/g 以下
	溶出条件	4%酢酸、60℃、30分	0.07mol/L 塩酸、37℃、2時間

### 2 合成樹脂製の器具・容器包装及びおもちゃにおける重金属(鉛)の試験法

#### (1)合成樹脂製の器具・容器包装

##### ア 材質試験

試料に硫酸を加え徐々に加熱し、大部分が炭化するまで加熱する。これを約 450℃の電気炉で加熱して完全に灰化する。この残留物に塩酸を加えてかき混ぜ、蒸発乾固後、0.1mol/L 硝酸に溶解し、原子吸光光度法又は誘導結合プラズマ発光強度測定法により測定する。

##### イ 溶出試験

試料の表面積 1cm<sup>2</sup>につき 2mL の割合の 4%酢酸を 60℃に加温して用い、60℃に保ちながら 30 分間放置し、得られた溶出液を原子吸光光度法又は誘導結合プラズマ発光強度測定法により測定する。

#### (2)おもちゃの塗膜及び金属製アクセサリーがん具

##### ア おもちゃの塗膜の溶出試験

おもちゃから塗膜を削り取り、0.5mm メッシュ以下に粉砕したものを試料とする。ただし、粉砕できない弾性を有する樹脂等の塗膜は出来る限り細かくしたものを試料とする。試料にその 50 倍量の 0.07mol/L 塩酸を加え、遮光下 37℃に保ちながら 1 時間振とうし、さらに 37℃に保ちながら 1 時間放置した後、ろ過する。0.07mol/L 塩酸 6.3mL に蒸留水を加えて 1L とする。

得られた試験溶液を原子吸光光度法又は誘導結合プラズマ発光強度測定法により測定する。

$$\text{溶出量}(\mu\text{g/g}) = ((\text{試験溶液濃度}(\mu\text{g/mL}) \times \text{試験溶液量}(\text{mL})) / \text{試料量}(\text{g})) \times (70/100)$$

##### イ 金属製アクセサリーがん具の溶出試験

試料を直径約 40mm のビーカーに入れ、37℃に加温した 0.07mol/L 塩酸を試料が浸漬するまで加え、遮光して 37℃で 2 時間放置した後、ろ過する。0.07mol/L 塩酸 6.3mL に蒸留水を加えて 1L とする。

得られた試験溶液を原子吸光光度法又は誘導結合プラズマ発光強度測定法により測定する。

$$\text{溶出量}(\mu\text{g/g}) = ((\text{試験溶液濃度}(\mu\text{g/mL}) \times \text{試験溶液量}(\text{mL})) / \text{試料量}(\text{g})) \times (70/100)$$

作成：東京都福祉保健局健康安全部健康安全課

## ノート

## 玩具塗膜からのカドミウムおよび鉛の溶出試験

(平成20年11月12日受理)

河村葉子<sup>1,\*</sup> 六鹿元雄<sup>1</sup> 山内朋子<sup>2</sup> 植田新二<sup>2</sup> 棚元憲一<sup>1</sup>

## Migration Tests of Cadmium and Lead from Paint Film of Baby Toys

Yoko KAWAMURA<sup>1,\*</sup>, Motoh MUTSUGA<sup>1</sup>, Tomoko YAMAUCHI<sup>2</sup>,  
Shinji UEDA<sup>2</sup> and Kenichi TANAMOTO<sup>1</sup><sup>1</sup>National Institute of Health Sciences: 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; <sup>2</sup>Tokyo Laboratory, Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan: 1600 Shimotakano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043, Japan; \* Corresponding author

The migration tests of cadmium (Cd) and lead (Pb) from paint film on baby toys set out in the Japanese Food Sanitation Law (official standard) and International Standard 8124-3 (ISO) were compared. Vinyl chloride resin enamel and acrylic resin enamel containing 1,000 mg/kg Cd and Pb on a dried basis were painted on glass plates and then dried. According to the official standard, the paint films on the glass plates were soaked in water at 40°C for 30 min and the solutions were analyzed by ICP-AES. Cd and Pb were below the limit of determination (<0.1 µg/mL) and were less than 1/5-1/10 of the official standard limits. When the solvent was changed to 4% acetic acid or 0.07 mol/L HCl, we found that 0.3-2.3 µg/mL Cd and Pb migrated from the acrylic resin enamel, but no migration was observed from the vinyl chloride resin enamel. Meanwhile, according to the ISO method, paint was scratched from the glass plates and the powder was soaked in 0.07 mol/L HCl at 37°C for 1 hr either with shaking and without shaking. The migration of Cd and Pb reached 310 to 910 mg/kg, *i.e.*, 3.5-12 times more than the migration limits. Cd migrated more extensively than Pb, and they both migrated more readily from the acrylic resin enamel than from the vinyl chloride enamel. In conclusion, the migration test of Cd and Pb from paint films on toys based on the ISO standards is stricter than that based on the Japanese Food Sanitation Law.

(Received November 12, 2008)

**Key words:** 玩具 baby toy; 塗膜 paint film; 溶出試験 migration test; カドミウム cadmium; 鉛 lead; 塩化ビニル樹脂塗料 vinyl chloride resin enamel; アクリル樹脂塗料 acrylic resin enamel

## 緒言

乳幼児用玩具はカラフルに塗装されたものが多い。これらの塗装には着色料として金属化合物が使用されることが多く、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb) などの有害金属も使用される<sup>1)</sup>。一方、乳幼児は玩具をなめたり口に入れたり、時にはかじってその剥離片を飲み込むことがある。そのため、乳幼児は玩具の塗膜からカドミウムおよび鉛の暴露を受ける可能性がある。

2007年には、玩具の塗膜から自主基準を超えてPbが溶出したとして米国で自主回収が相次ぎ、我が国でも多く

の玩具が自主回収された。しかし、これらの玩具は当時の食品衛生法では必ずしも不合格にならなかったことから検討が行われた。主な問題点としては、食品衛生法の指定玩具が材質により限定され木製乗物玩具などが指定外であったこと、玩具塗料のうち規格が設定されていたのは塩化ビニル樹脂塗料のみで他の塗料には規格がなかったことなどのほか、規格が米国標準規格 ASTM F963-95、欧州標準規格 EN 71-3、日本玩具協会の自主基準、およびそれらが準拠している国際標準規格 ISO 8124-3<sup>\*1</sup> と比べて緩い可能性が挙げられた。

ISO 8124-3では玩具全般についてCd、Pb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

\* 連絡先

<sup>1</sup> 国立医薬品食品衛生研究所; 〒158-8501 東京都世田谷区上川原1-18-1<sup>2</sup> 財団法人化学物質評価研究機構; 〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600<sup>\*1</sup> ISO, ISO 8124 Safety toys Part 3: Migration of certain elements, International Organization for Standardization (1997).

法の規格と大きく異なる。塗膜については、削り取って粉碎し 0.07 mol/L 塩酸を用いて 37°C で 1 時間振とう後 1 時間放置して測定する。また、規格値は塗膜重量当たりで表記し、Cd は 75 mg/kg 以下、Pb は 90 mg/kg 以下と定めている。一方、当時の食品衛生法では、玩具の塩化ビニル樹脂塗料について、塗膜のまま 40°C の水に 30 分間浸漬したのち測定し、規格値は Cd で 0.5 µg/mL 以下、Pb は重金属試験で 1 µg/mL 以下であった。

従前の食品衛生法では乳幼児が玩具を口に入れてなめることによる溶出を想定し、塗膜のまま唾液の代替である水に浸漬する溶出試験を行ってきた。一方、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、塗膜を粉碎して希塩酸で試験を行うというより厳しい試験条件が設定されているが、規格値も高く定められている。

このように両者は試験法や規格値が全く異なるため、数値のみで単純に比較することはできない。前報<sup>1)</sup>において市販玩具で比較的高濃度の Cd や Pb を含有する試料を用いて両者の比較を試みたが、溶出量は ISO 規格の方が高かったもののいずれも規格値を下回っており、規格としてどちらが厳しいかは判定できなかった。

そこで、今回は Pb および Cd を 1,000 mg/kg と高濃度に含有する塗膜を調製し、両試験法の溶出力および規格としての厳しさを検証した。

## 実験方法

### 1. 試薬

塩化ビニル樹脂塗料：白色，大日本塗料(株)製

アクリル樹脂塗料：白色，(株)カンペハピオ製

炭酸カドミウム (CdCO<sub>3</sub>): 化学用試薬，和光純薬工業製

クロム酸鉛 (PbCrO<sub>4</sub>): 特級試薬，関東化学株式会社製

Cd 標準液，Pb 標準液：1,000 µg/mL 計量標準試薬，和光純薬工業製

### 2. 装置および器具

誘導結合プラズマ発光強度測定装置 (ICP-AES): 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

冷凍粉碎機: JFC-300, 日本分析工業(株)製

### 3. ICP-AES 測定条件

測定波長: 228.80 nm (Cd), 220.35 nm (Pb)

## 4. Cd および Pb 添加試料の調製

塩化ビニル樹脂塗料およびアクリル樹脂塗料の一部をガラス板に塗布し、一晚乾燥させてその重量を測定した。その結果、乾燥後の重量は前者では 58.4%，後者では 56.5% であった。両塗料に Cd または Pb が塗料の乾燥重量当たり 1,000 mg/kg になるように CdCO<sub>3</sub> または PbCrO<sub>4</sub> を添加してボールミルで 1 晩かくはんした。これらの各 0.16 g を表面積 20 cm<sup>2</sup> のガラス板に塗布し 1 晩乾燥させたものを試料とした。

## 5. 食品衛生法に準拠した溶出試験

シャーレに 1 cm<sup>2</sup> あたり 2 mL の水を入れ、塗装されたガラス板を浸漬して 40°C で 30 分間静置した。得られた試験溶液中の Cd および Pb 量を ICP-AES により定量した。また、溶出溶媒の影響を検討するため、水の代わりに 4% 酢酸および 0.07 mol/L 塩酸を用いた試験も行った。

## 6. ISO 規格に準拠した溶出試験

ガラス板から塗膜を削り取り、冷凍粉碎機で粉碎してその 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸を加えて 37°C で 1 時間振とう後、37°C で 1 時間静置した。得られた溶出液をろ過して試験溶液とし、Cd および Pb 量を ICP-AES により定量した。また、0.07 mol/L 塩酸の代わりに水および 4% 酢酸を用いた試験も行った。

## 実験結果

### 1. 食品衛生法に準拠した溶出試験

Cd または Pb を添加した塩化ビニル樹脂塗料およびアクリル樹脂塗料で塗装されたガラス板を用い、食品衛生法の塩化ビニル樹脂塗料の規格に準じて溶出試験を行った (Table 1)。

食品衛生法で定める水を溶出溶媒に用いると、塩化ビニル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料ともに Cd および Pb の溶出は認められなかった (定量限界: 各 0.1 µg/mL)。これらは塩化ビニル樹脂塗料の規格値である Cd 0.5 µg/mL および Pb 1 µg/mL に対して少なくとも Cd で 5 倍、Pb で 10 倍以上のマージンをもって下回っていると言える。

次に、溶出溶媒を 4% 酢酸および 0.07 mol/L 塩酸に代えて同様の試験を行った。4% 酢酸は食品衛生法の器具・容器包装の規格基準において金属類の溶出試験に用いられ、0.07 mol/L 塩酸は ISO 規格で用いられる。その結

Table 1. Migration test of Cd and Pb from paint films according to the Japanese official method

Sample	Element	Limit	Migration level		
			Water	4% CH <sub>3</sub> COOH	0.07 mol/L HCl
Vinyl chloride resin enamel	Cd	0.5	<0.1	<0.1	<0.1
	Pb	1.0	<0.1	<0.1	<0.1
Acrylic resin enamel	Cd	(0.5)	<0.1	1.5	2.3
	Pb	(1.0)	<0.1	0.3	1.0

Unit: µg/mL in test solution

Limit: Migration limit using water at 40°C for 30 min, set for PVC paint on baby toys



Table 2. Migration test of Cd and Pb from paint films according to the ISO 8124-3 method

Sample	Element	Limit	Migration level		
			Water	4% CH <sub>3</sub> COOH	0.07 mol/L HCl
Vinyl chloride resin enamel	Cd	75	<5	850	310
	Pb	90	<5	370	320
Acrylic resin enamel	Cd	75	<5	950	910
	Pb	90	<5	220	480

Unit: mg/kg in paint film

Limit: Migration limit using 0.07 mol/L HCl at 37°C for 2 hours set for paint on baby toys

果、アクリル樹脂塗料では Cd, Pb ともに溶出が見られ、4% 酢酸より 0.07 mol/L 塩酸のほうが高い溶出量を示した。食品衛生法の規格値をそのまま適用するならば、Cd では 0.5 µg/mL の 3 倍および 4.6 倍に達しており規格値を超過する。しかし、Pb では規格値 1.0 µg/mL の 1/3 および同量であり、規格値以下であった。

一方、塩化ビニル樹脂塗料では、酸性溶媒であっても Cd や Pb の溶出は見られなかった。塗膜がアクリル樹脂塗料よりも堅固で溶媒が浸透できなかつたものと推測された。

## 2. ISO 規格に準拠した溶出試験

前項と同じ試料について、ISO 8124-3 に準じて溶出試験を行った (Table 2)。

規格どおりの 0.07 mol/L 塩酸を用いて試験を行うと、いずれの塗料においても高い溶出が認められ、溶出量は Cd で 310 および 910 mg/kg, Pb で 320 および 480 mg/kg であった。これらはいずれも ISO 規格値の Cd 75 mg/kg, Pb 90 mg/kg を 3.5~12 倍超過していた。また、溶出溶媒を 4% 酢酸に代えてもほぼ同等の多量の溶出が認められた。

ただし、塩化ビニル樹脂塗料の Pb およびアクリル樹脂塗料の Cd では 4% 酢酸と 0.07 mol/L 塩酸ではほぼ同じ溶出量が得られたが、塩化ビニル樹脂塗料の Cd とアクリル樹脂塗料の Pb では 2 倍以上異なり、しかも酸により異なる結果が得られた。これらは塗膜の乾燥や粉砕の状態、添加された金属の均一性などにより生じたばらつきと考えられる。

また、Cd が Pb よりも高い溶出量を示したのは、添加に用いた炭酸カドミウムがクロム酸鉛より酸に対する溶解性が高いためと推測された。

これらの酸性溶媒による溶出量は塗膜中の含有量の 20~90% に相当し、溶出力が極めて高いと考えられる。しかし、前報<sup>1)</sup>の市販玩具の塗膜を用いた試験では、溶出量は含有量の 2.3% に過ぎなかつた。本法では塗膜を一晚乾燥して試験に供したが、さらに時間が経つことで脱水が進んでより堅固な塗膜となり、溶出率が大幅に低下すると考えられた。

一方、溶出溶媒に水を使用すると、食品衛生法と同様にいずれの条件でも定量限界以下であり、Cd や Pb の溶出は認められなかった。塗膜が粉状であっても水ではほとん

ど溶出しないことが示された。

## 考 察

食品衛生法に従い塗膜を水に 40°C 30 分間浸漬した場合、いずれの塗料および金属でも溶出は見られず、食品衛生法の規格値とのマージンは少なくとも Cd で 5 倍、Pb で 10 倍以上であった。一方、ISO 規格に従い塗膜を粉砕して 0.07 mol/L 塩酸を用い 37°C で 2 時間抽出した場合には、すべての塗料および金属とも規格値を超える溶出が認められ、規格値の超過率は Cd で 4.1 および 12 倍、Pb で 3.5 および 5.3 倍であった。それぞれの規格値と溶出量のマージンをかけあわせると、Cd の塩化ビニル樹脂塗料で 20 倍、アクリル樹脂塗料で 60 倍、Pb ではそれぞれ 35 倍と 53 倍以上の差が少なくともあると考えられる。すなわち ISO はいずれの条件でも食品衛生法より 20 倍以上厳しい規格であることが確認された。

一方、食品衛生法の試験法において、溶媒である水を酸性の 4% 酢酸や 0.07 mol/L 塩酸に変更すると、アクリル樹脂塗料では溶出が認められ、カドミウムでは規格値を超過した。しかし、塩化ビニル樹脂塗料ではいずれも定量限界以下であり、溶出は改善されなかつた。塩化ビニル樹脂の塗膜表面は堅固であるため溶出溶媒を浸透せず、塗膜を粉砕することが必須であると判断された。

## 結 論

Cd および Pb を高濃度に含有する塩化ビニル樹脂およびアクリル樹脂塗膜を用いて比較検討したところ、食品衛生法の塩化ビニル樹脂塗料の試験に比べて、ISO 8124-3 の塗膜の試験が少なくとも 20 倍以上厳しい規格であることが判明した。また、食品衛生法で溶出溶媒を酸性溶媒に変更しても、ISO 規格とはまだ大きな差があることが確認された。

以上のように ISO 規格が食品衛生法よりも厳しい規格であること、国際標準としてすでに各国で受け入れられていることなどから、この規格を食品衛生法の規格基準に導入することが適当であると判断された。

厚生労働省は平成 20 年 3 月 31 日付厚生労働省告示第 153 号によりおもちゃの規格基準改正を行い、新たにこの ISO 規格に基づいた塗膜の規格を導入した。

謝 辞 本研究は、平成 19 年度厚生労働科学研究補助金食品の安心・安全確保推進研究事業「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具および洗浄剤の安全性確保に関する研究」により実施した。

#### 文 献

- 1) Kawamura, Y., Kawasaki, C., Mine, S., Mutsuga, M., Tanamoto, K. Contents of eight harmful elements in baby toys and their migration tests. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, 47, 51-57 (2006).