

市販タトゥーシール及びフェイスペインティング用品に含有される
ホルムアルデヒドについて

大 貫 奈穂美, 中 村 義 昭, 寺 島 潔, 森 謙一郎, 宮 本 道 子,
荻 野 周 三, 斉 藤 和 夫

Formaldehyde Contained in Tattoo Transfer Seals and Face Painting Tools

Nahomi OHNUKI, Yoshiaki NAKAMURA, Kiyoshi TERAJIMA, Ken'ichiro MORI,
Michiko Miyamoto, Shuzo OGINO and Kazuo SAITO

市販タトゥーシール及びフェイスペインティング用品に含有されるホルムアルデヒドについて

大 貫 奈穂美*, 中 村 義 昭*, 寺 島 潔*, 森 謙一郎*, 宮 本 道 子*,
荻 野 周 三*, 齊 藤 和 夫**

Formaldehyde Contained in Transferable Picture Tattoo Seals and Face Painting Tools

Nahomi OHNUKI *, Yoshiaki NAKAMURA *, Kiyoshi TERAJIMA *, Ken'ichiro MORI *,
Michiko Miyamoto *, Shuzo OGINO * and Kazuo SAITO **

Transferable picture tattoo seals and face painting pens and crayons were analyzed by HPLC for the presence of formaldehyde. Incubated in artificial perspiration for 2 hours at 40 °C, all seals showed elution of formaldehyde. Meanwhile, incubated in water instead of artificial perspiration, some seals did not show elution of formaldehyde. Formaldehyde elution increased with time. For face painting tools, fluorescent crayons showed formaldehyde, but other crayons and pens did not show the substance.

Keywords : タトゥーシール transferable picture tattoo seal, フェイス・ボディペインティング face/body painting, ホルムアルデヒド formaldehyde

はじめに

近年、安価な輸入生活用品やアクセサリ、玩具等に健康に悪影響を及ぼすような製品があることが世界的に問題となっている。我が国においても中国製玩具やアクセサリに鉛が含まれていることがわかり、自主回収が行われた。

タトゥーシール(以下シール)及びフェイス・ボディペインティング製品は幼児を含め広い年齢層の人に使用されている。しかし法律上、玩具又は化粧品 of いずれに分類される製品かが曖昧であり、従って、その安全性に関して明確な規定がない。価格も安価なものから比較的高額なものまであり、輸入品や原産国不明の製品も多い。これらの製品の一部には「玩具安全基準¹⁾合格」または自主基準として「FDA 準拠」等の表示がされたものもあるが、基本的には品質・安全性はメーカーの自主性に任せられている。

これらの製品に含有される色素及び金属に関する分析結果はすでに報告^{2, 3)}した。今回はホルムアルデヒド(HCHO)について分析を行ったので報告する。

実験方法

1. 試薬

ホルマリン及び 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)は和光純薬工業(株)製特級を用いた。その他の試薬は和光純薬工業(株)又は東京化成工業(株)製試薬特級を用いた。

DNPH 試薬は、DNPH 0.2 g を 2 mol/L リン酸 1,000 mL

に溶解した。酸性人工汗は、L-ヒスチジン塩酸塩一水和物 0.5 g、塩化ナトリウム 5 g 及びリン酸二水素ナトリウム二水和物 2.2 g を水に溶かし、これを 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液にて pH5.5 とし、水を加えて 1 L とした。

2. 試料

平成 17 ~ 19 年度に都内の雑貨店及び量販店で販売されていたタトゥーシール、タトゥーシール自作用の接着剤シートと印刷用シートのキット、フェイス・ボディペイント用ペン及びクレヨンを購入して試料とした。原産国及び表示の詳細を Table 1 に示した。タトゥーシール A ~ D, F, G, クレヨン及びペンは前報³⁾にて使用した試料と同一であるが、タトゥーシール H ~ J 及びシール K は新たに購入した試料である。前報で用いたタトゥーシール E は試料量不足のため試験を行っていない。シール K はプリンターを利用して絵や文字を印刷し、タトゥーシールを自作するために使用する薄型接着剤シートで、絵は印刷されていない。

新たに購入したシールでは、タトゥーシール H には成分表示がされていなかったが、I 及び J には成分が表示されていた。また、J は Hupoallergenic (低アレルギー誘発性) と記載されていた。

クレヨン及びペンについての表示は前報³⁾に示したとおりである。

* 東京都健康安全研究センター医薬品部微量分析研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都健康安全研究センター医薬品部

Table 1. Country of Origin and Indication

	Country of origin	Indication	
Picture tattoos	A	Uncertainty	None
	B	Japan ¹⁾	None
	C	China	None
	D ²⁾	Japan	None
	F ²⁾	Japan	None
	G ³⁾	Japan	None
	H	Taiwan	None
	I ²⁾	Japan	Isopropyl alcohol, Ethyl alcohol, Ethyl cellulose, Castor oil, D&C Red #7, Ultramarine blue, FD&C Blue#1 aluminium lake, Titanium dioxide, FD&C Yellow #5, Iron oxide
	J ²⁾	Canada	Acrylic multipolymer, Alkyd polyester resin, Phenolic modified gloss varnish, Petroleum isoparaffinic hydrocarbon, Petrolatum, Cobalt tallate drier, Black iron oxide, FD&C Blue#1 aluminium lake, FD&C Yellow #5 aluminium lake, D&C Red #7
	K ⁴⁾	Japan	None
Crayon ⁵⁾	Taiwan	No.1~6: Lanolin, Beeswax, Mica, Paraffin, and/or Red 218, Yellow 4, Blue 1	
		No.7~12: Lanolin, Beeswax, Paraffin, and/or Titanium dioxide, Iron oxide, Red 218, Yellow 4, Blue 1	
		No.13~18: Calcium carbonate, Glycerin, Acacia, Mica, Water, and/or Red 218, Yellow 4, Blue 1	
Pen	Japan	Glycerin, Urea, P.V.A, Pigment, Water	

1) Japanese company name but no address indicated.

2) Indicated that it suits the FDA standard.

3) Indicated that it suits the Japanese toy safety standard.

4) Seal to make handmade tattoo seal.

5) No.1~6: pearl luster, No.7~12: vivid color, No.13~18: fluorescent color

3. 標準溶液の調製

ホルマリンは日本薬局方⁴⁾に従って HCHO 濃度を定量した。HCHO として約 0.1 g に当たる量を精密に量り、水を加えて 100 mL としたものを 1,000 µg/mL 標準原液とした。標準原液を希釈して 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5, 1.0 µg/mL の標準溶液系列を作製した。

4. 試験溶液の調製

タトゥーシール シールの表面積を測定後、JIS L0848 酸性人工汗 4.0 mL に浸し、40 °C で加温した。30 分、2, 5, 10 及び 24 時間後に 500 µL ずつサンプリングして HCHO 測定用試料液とした。各試料液に DNPH 試薬 500 µL 及び酢酸エチル 500 µL を加え、10 分間振とう抽出後 2,500 rpm, 5 分間遠心分離して酢酸エチル層を HPLC 分析用試験溶液とした。また、比較のために食品衛生法おもちゃ規格試験⁵⁾に準じて、40 °C 30 分間水で抽出した試料液についても以下同様に操作し、試験溶液を得た。

クレヨン及びペン 約 0.1 g を精密に量り、水 500 µL を加えて分散又は溶解した後、DNPH 試薬 500 µL 及び酢酸エチル 500 µL を加え、シールと同様に操作して HPLC 用試験溶液とした。

5. HPLC 条件

装置：日本分光(株)製 LC-2000plus シリーズ, 検出器：紫外可視分光光度計 UV-2070, カラム：TSKgel-ODS80TS(4.6 mm i.d.×150 mm, (株)東ソー), 移

動相：アセトニトリル/水/リン酸(500:500:1), 温度：40 °C, 流速：1 mL/分, 検出波長：355 nm, 注入量：10 µL

結果及び考察

タトゥーシール シールからの HCHO 溶出試験の結果を Table 2 に示した。金属光沢部分がある図柄や色素のみで作成された図柄など、試料中に複数の図柄が同梱されている場合は、数種類の図柄を選択して試験した(試料 A, C, G)。人工汗を用いた検討では 40 °C 30 分~24 時間浸漬時の HCHO 溶出量を測定し、併せて 40 °C 30 分間水を用いた食品衛生法おもちゃ規格試験⁵⁾に準じた溶出試験も行った。

人工汗を用いた場合、すべての製品から HCHO が溶出し、その溶出量は時間と共に増加する傾向が認められた。一方、おもちゃ規格試験に準じた試験では HCHO が検出されない試料(B 及び K)もあった。

人工汗による試験で HCHO 溶出量が比較的多かったものは試料 A (製産国不明)、試料 C (中国製) 及び試料 H (台湾製)であった。

それに対し、「玩具安全基準適合」または「FDA 基準に適合」と表示され試料 D, F, G, I (いずれも日本製) 及び J (カナダ製) は比較的低い値を示した。

試料 A は、同梱された製品中の No.1, 2 及び 5 が金属光沢部分があるシールで、No.3, 4 及び 6 が色素のみで作成された図柄であったが、金属光沢の製品で HCHO 溶

Table 2. Result of Elution Test of Formaldehyde of Picture Tatoo

No.	Elution	Elution of formaldehyde to artificial sweat or water					Total(24hr)		
		30min ($\mu\text{g/mL}$)	2hr ($\mu\text{g/mL}$)	5hr ($\mu\text{g/mL}$)	10hr ($\mu\text{g/mL}$)	24hr ($\mu\text{g/mL}$)	$\mu\text{g/1seal}$	$\mu\text{g/1cm}^2$	
A	Artificial sweat	1	0.22	0.26	0.63	0.61	1.12	3.09	0.26
		2	0.19	0.28	0.53	1.38	1.06	3.32	0.27
		3	0.10	0.19	0.31	0.34	0.44	1.35	0.12
	Water	4	0.11	0.16	0.28	0.25	0.34	1.08	0.13
		5	0.24						
		6	0.08						
B	Artificial sweat	N.D.	0.04	0.07	0.09	0.22	0.55	0.31	
	Water	N.D.							
C	Artificial sweat	1	0.34	0.57	1.13	1.36	1.59	4.89	0.44
		2	0.28	0.63	1.32	1.53	2.11	6.10	0.55
		3	0.37	0.92	1.40	1.36	1.70	5.43	0.42
		4	0.33	0.59	0.88	0.99	1.24	3.88	0.41
		5	0.26	0.04	1.06	1.37	1.85	5.07	0.41
		6	0.44	0.79	0.88	1.05	1.37	4.32	0.46
	Water	7	0.38						
		8	0.39						
D	Artificial sweat	0.02	0.06	0.06	0.07	0.10	0.30	0.10	
	Water	0.03							
F	Artificial sweat	0.02	0.03	0.03	0.02	0.12	0.29	0.03	
	Water	0.02							
G	Artificial sweat	1	0.10	0.12	0.16	0.14	0.12	0.49	0.05
		2	0.05	0.10	0.16	0.10	0.15	0.52	0.06
		3	0.02	0.12	0.10	0.09	0.12	0.41	0.06
		4	0.05	0.13	0.14	0.12	0.17	0.57	0.06
	Water	5	0.06						
H	Artificial sweat	0.17	0.27	0.24	0.23	0.35	1.16	0.09	
	Water	0.16							
I	Artificial sweat	0.02	0.01	0.06	0.03	0.05	0.17	0.02	
	Water	0.02							
J	Artificial sweat	0.04	0.16	0.16	0.16	0.32	0.90	0.16	
	Water	0.09							
K	Artificial sweat	N.D.	0.02	0.02	0.00	0.02	0.06	0.00	
	Water	N.D.							

Detection limit:0.02ppm, N.D.:Not Detected

Table 3. Analytical Result of Formaldehyde of Face Painting Crayon and Pen

Sample	Tone of color	Color	No.	HCHO ($\mu\text{g/g}$)	
Crayon	Pearl luster		1~6	N.D.	
			7~12	N.D.	
	Fluorescent color		Yellow	13	16.1
			Orange	14	20.5
			Pink	15	20.7
			Violet	16	16.3
			Green	17	9.4
			Blue	18	13.6
		Pen			1~6

N.D. : Not detected, Detection limit : 0.02 $\mu\text{g/g}$

出量が明らかに多かった。この試料における HCHO の溶出量の差は、使用されている色素（顔料）の種類に起因するものと推測された。試料 C 及び G では、使用されている色素（顔料）の違いによる溶出量の差は認められなかった。シール単位面積あたりの HCHO 溶出量が最も多かったのは試料 C の製品 No.2 で、縦 3.3 × 横 3.3 cm、面積 10.89 cm² のシールからは、1 cm² あたり 0.55 µg に相当する HCHO が溶出した。この値の危険性の有無に関して評価する目的で、シールと同様に直接皮膚に適用する化粧品に当てはめて比較検討した。

薬事法は HCHO の化粧品への配合を禁止しており、当センターでは行政検査に際し、通常、20 µg/g を検出下限値としている。一回に皮膚に適用する化粧品の量については、剤型や個人によって差が大きい、一例として日本化粧品工業連合会が定めた紫外線防止効果（SPF）測定法では、皮膚 1 cm² あたり 2 mg の日焼け止め化粧品を塗布した場合の値を求めている。また、クリームでは 0.3 ~ 0.5 g を顔全体（約 400 cm²）に塗布するという使用方法があるが、この場合のクリーム使用量は 0.75 ~ 1.25 mg/cm² である。そこで 1 cm² あたりの使用量を 0.75 ~ 2 mg と仮定すると、その中に 0.55 µg の HCHO を含む化粧品の製品中の濃度は 733 ~ 275 µg/g となる。この値は化粧品から検出される HCHO 量としては少ない量ではない。しかも、製品によっては 2 ~ 3 日間は接着力が持続すると標榜していることから、基本的に毎日洗浄して落とす化粧品のよりも長い時間皮膚に密着する可能性も考えられる。

なお、製品 K からは HCHO の溶出はほとんど見られなかった。しかし、この製品はプリンターで絵柄を印刷して皮膚に接着するためのシールであり、印刷した絵柄部分が直接皮膚に密着する。従って本来皮膚に用いることが想定されていない印刷用顔料等の安全性については別途検討する必要がある。

クレヨン及びペン クレヨン及びペン中の HCHO 分析結果を Table 3 に示した。クレヨンでは、パール調、鮮やかな色、蛍光色の 3 種の色調の中で、蛍光色のクレヨンのみから HCHO を検出した。その量は約 9 ~ 20 µg/g であり、上述の当センター化粧品試験における検出下限値 20 µg/g を上回るものであった。これらのクレヨンは同一メーカーの製品であるが、Table 1. に示したように、パール調 (No.1 ~ 6) 及び鮮やかな色調 (No.7 ~ 12) の両シリーズがラノリン、ハチミツ及びパラフィン を基剤として用いているのに対し、蛍光色のシリーズ (No.13~18) は炭酸カルシウム、グリセリン、アラビアゴムを基剤としている。蛍光色のシリーズで HCHO が検

出されたのはアラビアゴムの防腐剤として HCHO が用いられた可能性が考えられた。なお、ペンからは HCHO は検出されなかった。

今回、クレヨンとペンは複数の色を購入したが、メーカーはそれぞれ同一であった。しかし、量販店や通信販売では製品の種類が増加しており、輸入品も多い。今後さらに多種類の製品を購入して検討を継続する必要があると考える。

結 論

前報でも述べたように、これらの製品のうちシールは比較的長時間、ペイント類は比較的高濃度を皮膚に密着させて用いるものである。しかも幼児を対象とした製品も市販されている。今回、「玩具安全基準適合」または「FDA 基準に適合」と表示された製品では HCHO 溶出量が比較的少ないという結果が得られた。FDA 基準は我が国の法律に準拠した規格ではないが、これらの製品を使用する場合、特に使用者が幼児の場合には、これらの表示がされている製品を選ぶことで、健康被害の危険性を減らす可能性が考えられる。また、時間と共に HCHO 溶出量が増加することから、シールを貼る時間を短くすることも必要である。

前報では法定外タール色素と考えられる色素又は顔料と銅・クロム・亜鉛のような金属アレルギーを起こす可能性がある金属がこれらの製品から検出されることを報告した。今回新たに、シールとクレヨンの一部の試料で HCHO の溶出が確認された。近年、安価な輸入生活用品やアクセサリ、玩具等に有害物質が混入しているとの報告が増加している。法の規制が明確でないこれらの製品について、実態調査と安全性の確保のための基準づくりが必要と考える。

文 献

- 1) 玩具安全基準 http://www.toys.or.jp/st/st--seido_youkou.htm (2007年8月30日現在、なお、本 URL は変更又は抹消の可能性がある)。
- 2) 大貫奈穂美, 中村義昭, 寺島 潔, 他: 日本薬学会第 126 年会講演要旨集 3, 200, 2006
- 3) 大貫奈穂美, 中村義昭, 寺島 潔, 他: 東京健安研 7 年報, 57, 137-143, 2006
- 4) 第一五改正日本薬局方解説書, C4150-4153, 2006, 廣川書店, 東京
- 5) 食品衛生小六法 I (法令) 平成 19 年度, 1701, 2006, 新日本法規出版, 名古屋