

【特集】

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

Formaldehyde Contained in Transferable Picture Tattoo Seals
and Face Painting Tools

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
東京都健康安全研究センター

Nahomi OHNUKI, Yoshiaki NAKAMURA, Kiyoshi TERAJIMA, Ken'ichiro MORI,
Michiko Miyamoto, Shuzo OGINO, Kazuo SAITO
Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

要旨：タトゥーシール、フェイスペインティング用ペン及びクレヨン中に含有されるホルムアルデヒドを HPLC によって分析した。人工汗中で 40°C、2 時間インキュベートした場合、全てのタトゥーシールからホルムアルデヒドが溶出した。人工汗の代わりに水でインキュベートした場合はホルムアルデヒドが溶出しないシールもあった。ホルムアルデヒド溶出量は時間と共に増加した。ホルムアルデヒドは、フェイスペインティング用クレヨンでは蛍光色の製品のみ検出されたが、フェイスペインティング用ペンからは検出されなかった。

キーワード：タトゥーシール、フェイス・ボディペインティング、ホルムアルデヒド

Abstract: 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 : transferable picture tattoo seal, face/body painting, formaldehyde

社会的意義：最近の若者のファッションとして、タトゥーシールを使って気軽に刺青風の模様を肌につけて楽しむことは珍しいことではない。また、スポーツ観戦やイベント等で、顔に国旗や模様などのペインティングをする機会も若者や子供を中心に増えている。これらのシールやペインティング用品は、バラエティグッズとして量販店等で広く市販されているとともに、インターネット通販でも容易に入手することができる。

タトゥーシールには、その意匠及び製品に記載された使用例から判断して、食品衛生法で「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」として規定されたおもちゃである「うつし絵」に該当すると考えられる幼児向け製品と、若者・成人向けの製品がある。食品衛生法施行規則のおもちゃに関する試験法では、「うつし絵」の試験項目として重金属及びヒ素が規定されているが、これは幼児がなめたり、口に含んだりすることによる経口毒性の防止を意図しており、皮膚刺激・接触アレルギー等の皮膚障害の防止に対応したものではない。また、若者・成人向けの製品については、食品衛生法の規制対象外である。

しかし、タトゥーシールは長時間皮膚に密着させて使う製品であり、市販製品の安全性を確保するためには、皮膚障害の原因となる可能性のある成分の皮膚への溶出について、使用法に即した試験法の確立が必要であると考えられる。食品衛生法では「うつし絵」の試験法として、着色されている部分を40℃の蒸留水に30分浸漬して、溶出する重金属及びヒ素を分析することが定められている。しかし、タトゥーシールは、実際の使用ではさらに長時間皮膚に貼ることが多く、はがれにくいことが商品の特徴として述べられるなど皮膚接触部分に接着剤等を使用している可能性がある。そこで、皮膚接触部分を含むシール全体を40度の酸性人工汗に浸漬し、30分～24時間までの皮膚刺激の可能性のある成分の溶出について検討する方法を考案した。

一方、フェイスペインティング用として販売されているペンやクレヨン、薬事法に規定された化粧品の定義からは、化粧品の範疇に含まれないとされている。従って、化粧品に使用できる原料の安全性等について定めた基準である化粧品原料基準の適用を受けていない。しかし、これらの製品は、ほお紅やアイシャドウのようなメイクアップ用化粧品と同様に肌に直接塗って用いられ、比較的短時間とはいえ小児の顔に濃い模様を書くことも多い。従ってボディペインティング用品については、一般的な化粧品分析法に準拠した方法で分析することが適当であると考えた。

一般的に接触皮膚障害の原因となりうる成分としては、刺激性接触皮膚炎の原因として酸・アルカリ、有機溶媒等、アレルギー性接触皮膚炎の原因として植物成分、ゴム製品、抗生物質、香料、防腐剤、ニッケルやコバルトなどの金属類等があげられる。また、化粧品ではホルムアルデヒド及び色素がアレルギー性接触皮膚炎の原因物質として問題となることが多い。そこで、前報では、市販製品に含有される色素及び金属類について分析した。その結果、一部の製品に化粧品への使用が許可されていない色素が使用されており、ペインティング用品ではそれらが皮膚に直接接触すること、タトゥーシールでは使用中に皮膚上に溶出する可能性が示唆された。本報では、ホルムアルデヒドの分析を行い、一部の製品でのホルムアルデヒドの含有及び使用中の溶出の可能性が確認された。

タトゥーシール及びフェイスペインティング用品の試験方法としてわれわれが確立した方法を用いることで、これらの市販品による健康被害の可能性が明らかになった。今後も市販品の実態調査を継続する必要があると考える。

1. 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、玩具又は化粧品の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(日本玩具協会ホームページ, 2008) 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した(大貫他, 2006a; 2006b)。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。

2. 実験方法

2-1. 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 0.2g を 2mol/L リン酸 1,000mL に溶解した。酸性人工汗は、L-ヒスチジン塩酸塩一水和物 0.5g、塩化ナトリウム 5g 及びリン酸二水素ナトリウム二水和物 2.2g を水に溶かし、これを 0.1mol/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。

2-2. 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表 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(大貫他, 2006b)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(大貫他, 2006b)に示したとおりである。

2-3. 標準溶液の調製

ホルマリンは日本薬局方(日本薬局方解説書編集委員会, 2006)に従って HCHO 濃度を定量した。HCHO として約 0.1g に当たる量を精密に量り、水を加えて 100mL としたものを 1,000µg/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、1.0µg/mL の標準溶液系列を作製した。

2-4. 試験溶液の調製

(1) 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 40 mL に浸し、40°C で加温した。30 分、

表 1 原産国および表示詳細

Country of origin		Indication
A	Uncertainty	None
B	Japan? ¹⁾	None
C	China	None
D ²⁾	Japan	None
F ²⁾	Japan	None
G ³⁾	Japan	None
Picture tattoos	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

2、5、10 及び 24 時間後に 500 μ L 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 μ L 及び酢酸エチル 500 μ L 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（食品衛生研究会，2006）に準じて、40 $^{\circ}$ C30 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。

(2) クレヨン及びペン

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

2-5. 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. \times 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 $^{\circ}$ C、流速：1mL/分、検出波長：355 nm、注入量：10 μ L

3. 結果及び考察

3-1. タトゥーシール

シールからの HCHO 溶出試験の結果を表 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 $^{\circ}$ C30 分～24 時間浸漬時の HCHO 溶出量を測定し、併せて 40 $^{\circ}$ C30 分間水を用いた食品衛生法おもちゃ規格試験（食品衛生研究会，2006）に準じた溶出試験も行った。

表2 タトゥーシールにおけるホルムアルデヒド溶出試験結果

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

表3 クレヨン及びペンにおけるホルムアルデヒド溶出試験結果

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.

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

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 3.3cm、面積 10.89cm² のシールからは、1cm²あたり 0.55µg 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、20µg/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 1cm²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 0.55µg の HCHO を含む化粧品の製品中の濃度は 733~275µg/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してしまう化粧品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。

3-2. 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 9~20µg/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 20µg/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、表 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。

4. 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

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。今回検討を行ったこれらの製品についても、アレルギーの原因となる可能性があることから、市販製品の実態把握のための調査を継続する必要があると考える。

本報文は、東京都健康安全研究センター研究年報第 58 号 (2007) に掲載された論文の内容に一部加筆したものである。

参考資料：

1. 大貫奈穂美, 中村義昭, 寺島 潔, 他 (2006a), 日本薬学会第 126 年会講演要旨集, 3, 200.
2. 大貫奈穂美, 中村義昭, 寺島 潔, 他 (2006b), 東京健安研七年報, 57, 137-143.
3. 社団法人 日本玩具協会ホームページ(2008), 玩具安全基準, <http://www.toys.or.jp/st/st.htm>.
4. 食品衛生研究会編集 (2006), 食品衛生小六法 I (法令), 平成 19 年版, 1701, 新日本法規出版, 名古屋.
5. 日本薬局方解説書編集委員会編 (2006), 第一五改正日本薬局方解説書, C4150-4153, 廣川書店, 東京.