

小児が誤飲する可能性のある合成樹脂製家庭用品からの有害 8 元素の溶出

伊佐間和郎,* 河上強志, 西村哲治

Migration of Eight Harmful Elements from Household Products Made of Synthetic Resin That Infants May Swallow by Mistake

Kazuo ISAMA,* Tsuyoshi KAWAKAMI, and Tetsuji NISHIMURA

Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan

(Received March 30, 2011; Accepted April 21, 2011; Published online April 26, 2011)

Harmful elements are used as stabilizers and colorants in synthetic resin products. Accidental ingestion of harmful elements from such synthetic resins by infants is a dangerous health hazard. The Japanese Food Sanitation Law and the International Standard ISO 8124-3 “Safety of toys—Part 3: Migration of certain elements” control the levels of migrated harmful elements, such as lead or cadmium, from infants toys. However, the levels of migrated harmful elements from household products that are not infants toys are not controlled, since they are not covered by the law or standard. Therefore, we investigated the level of eight harmful elements (antimony, arsenic, barium, cadmium, chromium, lead, mercury and selenium) migrated from household products made of synthetic resin that infants may swallow by mistake. The extraction test of ISO 8124-3: 2010 was executed in 135 products (total 150 specimens), and the concentration of these elements was measured by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). As a result, 1810 mg/kg and 1660 mg/kg of lead, exceeding the maximum acceptable level of the ISO standard, migrated from two products. In addition, lead and/or chromium at levels more than 1/10 of the maximum acceptable levels of the ISO standard migrated from four products. Household products that infants may swallow by mistake should ideally not release harmful elements such as lead and chromium.

Key words—lead; harmful element; synthetic resin; household product; inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS)

緒 言

合成樹脂製品には、安定剤及び着色剤として、鉛やカドミウム、クロムなどの有害な重金属化合物が使用されることがある。これらを含む製品を乳幼児が誤飲した場合、健康被害を起こす可能性がある。

わが国の食品衛生法のおもちゃの規格基準では、乳幼児玩具からの有害元素の溶出を規制するため、ポリ塩化ビニル製品からの溶出量について、重金属は鉛として $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下、カドミウムは $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下、ヒ素は三酸化二ヒ素として $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下と規定している。また、ポリエチレン製品からの溶出量について、重金属は鉛として $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下、ヒ素は三酸化二ヒ素として $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下と規定してい

る。また、国際標準化機構 (International Organization for Standardization, ISO) は、ISO 8124-3: 2010 Safety of toys—Part 3: Migration of certain elements を制定し、6 歳以下の幼児用玩具を対象として、玩具材料毎にアンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀及びセレンの溶出限度値を定めている (Table 1)。¹⁾

一方、厚生労働省の家庭用品等に係る健康被害病院モニター報告では、プラスチック製品等による小児の誤飲事故が報告されている。²⁾ また、東京都のヒヤリ・ハット調査では、合成樹脂製と推察される携帯ストラップ及び消しゴム等を乳幼児が「誤飲しそうになった」又は「誤飲した」という回答が報告されている。³⁾ ところが、乳幼児玩具に該当しない家庭用品では、一部の繊維製品及び家庭用接着剤等の有機水銀化合物を除いて、これらの有害元素に係る規制はなく、乳幼児が誤飲した場合の健康影響が

懸念される。そこで、乳幼児が誤飲する可能性のある合成樹脂製家庭用品について、ISO 8124-3の酸溶出試験を実施し、有害8元素（アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀及びセレン）の溶出量を調査した。

方 法

1. 試料 平成22年5月から11月までに、東京都内の複数の小売店で、家庭内の生活空間に乳幼児が触れ易い状態で置かれ、乳幼児が誤飲する可能性のある合成樹脂製家庭用品（計135製品）を購入した（Table 2）。製品は概ね数百円以下で購入可能な安価なものを選んだ。また、乳幼児が誤飲する可能性のある大きさは、製品又は容易に分離可能な部品が食品衛生法に基づく「食品、添加物等の規格基準 第4 おもちゃ」で規定する寸法を持つ容器内に圧縮しない状態で置いたときに当該容器内に収まるものとした（Fig. 1）。製品及び容易に分離可能な部品から塗膜の施されていない合成樹脂部分又は塗膜を取り除いた合成樹脂部分を色別に分け、それぞれを検体とした（計150検体）。

2. 試薬 有害金属測定用塩酸（和光純薬工業株式会社）を、純水製造装置 Elix UV 5（日本ミリポア株式会社）及び超純水製造装置 Milli-Q Synthesis A10（日本ミリポア株式会社）を用いて製造した超純水で希釈して、溶出試験用の0.07 mol/l塩酸を調製した。

アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀及びセレンの各1000 mg/l標準液（和光純薬工業株式会社）並びに0.07 mol/l塩酸を用いて、当該8元素の10 mg/l混合溶液を調製した。この混合溶液を0.07 mol/l塩酸で段階希釈して、検量線作成用の混合標準液を調製した。

3. 装置及び測定条件 誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）には、Agilent 7500ce ORS ICP-MS（アジレント・テクノロジー）を使用した。

ICP-MSの測定条件は、高周波出力：1500 W、プラズマガス：Ar 15 l/min、キャリアガス：Ar 0.7 l/min、メイクアップガス：Ar 0.33 l/min、コリジョンガス：He 5 ml/min、サンプリング位置：7.8 mm、スプレーチャンバー温度：2°C、積分時間：0.1 s/element（セレンを除く7元素）及び1 s/

Table 1. Maximum Acceptable Element Migration from Toy Materials Required by ISO 8124-3¹⁾

Toy material	Element (mg/kg)							
	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
Any toy material except modelling clay and finger paint	60	25	1000	75	60	90	60	500
Modelling clay and finger paint	60	25	250	50	25	90	25	500

Table 2. Number of Products and Specimens by the Commodity Classification

Commodity classification ^a	Number of products	Number of specimens
Gum and plastic erasers, ink erasers	21	30
Marking pens	21	24
Ball-point pens	19	19
Key holders, “netsuke” and similar articles	16	19
Accessories of containers	14	14
Combs, hair pins, hair nets and similar articles	12	12
Other art and decorative ware	10	10
Hangings and wall ornaments	7	7
Pencils	6	6
Office clips, pins, and drawing pins	5	5
Other accessories	3	3
Other office supplies	1	1
Total	135	150

^a The products were classified according to the Japanese Standard Commodity Classification.

element (セレン), 測定回数: 3 times とした. 各元素の測定質量数 (m/z) は, アンチモン 121, ヒ素 75, バリウム 137, カドミウム 111, クロム 53, 鉛 208, 水銀 202 及びセレン 82 とした.

4. 試験溶液の調製 検体を 6 mm 角以下に切断し, その約 200 mg を精密に量り, 容量 15 ml のポリプロピレン製容器に入れ, 溶出試験用 0.07 mol/l 塩酸を試料質量の 50 倍量加えた. 遮光下で

37°C に保ちながら 1 時間振とう (180 cycle/min) し, さらに引き続き遮光下で 37°C に保ちながら 1 時間放置した. その後, ポアサイズ 0.45 μm のメンブレンフィルター (ザルトリウス) でろ過し, 試験溶液とした. なお, 検量線の範囲に収まるように適宜希釈した.

5. 定量 ICP-MS 法により, 混合標準液を用いて作成した検量線から, 試験溶液中の 8 元素の濃度を求め, 試験に供した検体質量当たりの溶出量 (mg/kg) を算出した. なお, ICP-MS 測定の検出下限値及び定量下限値は, ブランク値の標準偏差のそれぞれ 3 倍及び 10 倍とした.⁴⁾ また, 食品衛生法のおもちゃの規格基準及び ISO 8124-3 では, 試験法の正確化のため, 分析補正值により分析値を補正することが規定されているが, 今回の調査は食品衛生法のおもちゃの規格基準及び ISO 規格への適否を判定することが目的ではないので, 分析補正值は考慮しなかった.

結 果

1. ICP-MS 測定の精度 ICP-MS 測定における各元素の検出下限値, 定量下限値及びバックグラウンド相当濃度を Table 3 に示した. 食品衛生法に基づく食品, 添加物等の規格基準では, 試験溶液の測定には原子吸光光度法又は誘導結合プラズマ発光強度測定法を用いることが規定されているが, 規定の方法以上の精度のある場合はそれらに代わる方法を用いることができるとされている. また, ISO 8124-3 では, 測定方法を特に推奨せず, 溶出限度値の 1/10 以下を検出下限値とする方法を使用しなければならないとしている. 今回の ICP-MS 測定における検出下限値は, いずれの測定元素も ISO 規格の溶出限度値 (Table 1) の 1/1000 以下に相当する濃度であり, 試験溶液の測定に ICP-MS 法を用いることは妥当である.

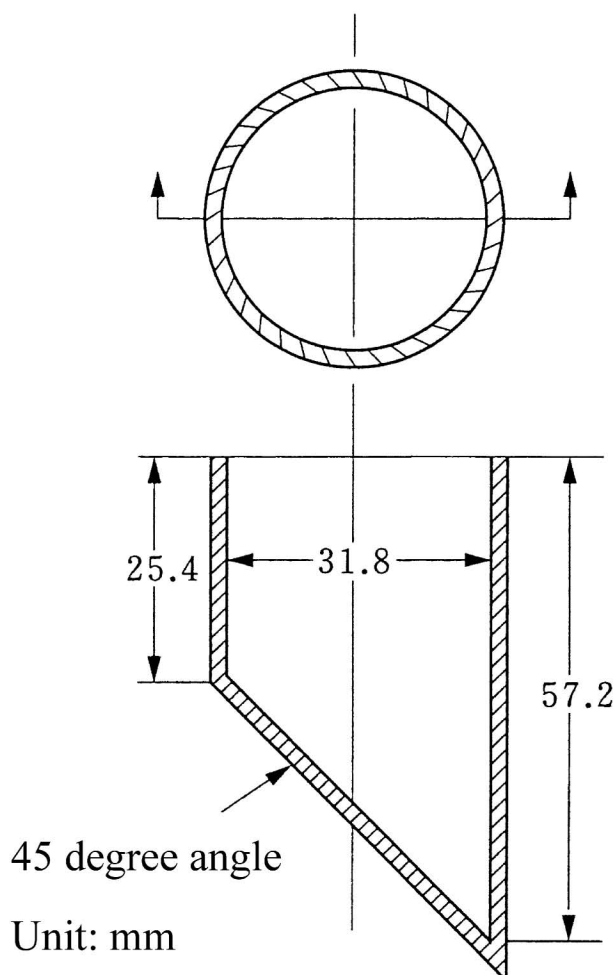


Fig. 1. The Slanted Bottom Cylinder to Define the Size That Infants May Swallow

Table 3. Detection Limits, Determination Limits and Background Equivalent Concentrations (BEC) in ICP-MS

Element	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
Mass number (m/z)	121	75	137	111	53	208	202	82
Detection limit ^a (ng/l)	97.8	223	69.7	1.33	962	2.58	44.7	103
Determination limit ^b (ng/l)	326	743	232	4.43	3200	8.59	149	342
BEC (ng/l)	274	138	215	171	641	189	373	648

^a Three times of the standard deviation of a blank. ^b Ten times of the standard deviation of a blank.

2. 市販製品の溶出試験 市販 135 製品（計 150 検体）の溶出試験において、測定元素のいずれかが ISO 規格の溶出限度値（Table 1）の 1/100 を超えた 19 製品（19 検体）について、各測定元素の溶出量を Table 4 に示した。アクリル樹脂製デコ

パーツの 2 製品（Fig. 2）が、ISO 規格の鉛の溶出限度値を超えた（Pb 1810 mg/kg 及び Pb 1660 mg/kg）。さらに、ポリ塩化ビニル製キーカバーの 1 製品が、クロム及び鉛の溶出限度値の 1/10 を超え、溶出限度値以下であった（Cr 6.07 mg/kg, Pb 47.9

Table 4. Migrations of Eight Elements from Product Materials at Levels More than 1/100 of the Maximum Acceptable Levels of ISO 8124-3

Product name	Material	Color	Element (mg/kg)								
			Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se	
Decorations part	acrylic	pink	— ^a	—	—	—	—	—	<u>1810</u> ^b	—	—
Decorations part	acrylic	white	—	—	—	—	—	—	<u>1660</u>	—	—
Decorations part	PVC	purple	—	—	4.17	—	—	—	6.96	—	—
Decorations part	acrylic	white	—	—	—	—	—	—	1.44	—	—
Decorations part	acrylic	white	—	—	0.920	—	—	—	1.13	—	—
Key cover	PVC	orange	—	—	6.53	—	—	<u>6.07</u> ^c	<u>47.9</u>	—	—
Key cover	PVC	yellow	—	—	5.93	0.510	1.89	—	<u>19.3</u>	—	—
Key cover	PVC	yellow	—	—	3.67	0.394	1.65	—	<u>17.7</u>	—	—
Key cover	PVC	yellow	—	—	36.8	—	—	—	—	—	—
Key cover	PVC	purple	—	—	32.2	—	—	—	—	—	—
Key ring	PVC	yellow	—	—	7.45	0.452	1.22	—	<u>13.1</u>	—	—
Key ring	PVC	red	—	—	6.47	0.384	—	—	4.63	—	—
Key ring	PVC	blue	—	—	20.7	1.19	—	—	4.28	—	—
Strap	PVC	orange	0.389	—	15.4	—	0.118	—	1.81	—	—
Strap	PVC	yellow	0.722	—	—	—	—	—	—	—	—
Hairpin	PVC	blue	—	—	—	—	—	—	1.30	—	—
Hairpin	PVC	pink	—	—	1.28	0.149	—	—	1.01	—	—
Eraser	PVC	white	—	—	18.8	—	—	—	—	—	—
Shoe charm	PVC	brown	—	—	13.3	—	—	—	—	—	—

^a Not detected. ^b The double underline shows the migrations at levels more than the maximum acceptable levels of ISO 8124-3. ^c The underline shows the migrations at levels more than 1/10 of the maximum acceptable levels of ISO 8124-3.

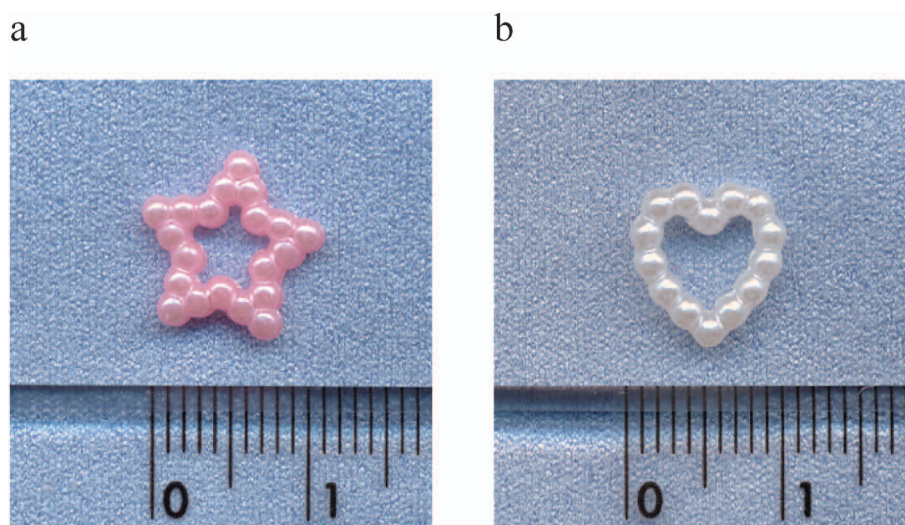


Fig. 2. The Products That Released Lead at a Level More than the Maximum Acceptable Level of ISO 8124-3
a: Pb 1810 mg/kg, b: Pb 1660 mg/kg.

mg/kg). また、ポリ塩化ビニル製キーカバーの3製品が、鉛の溶出限度値の1/10を超え、溶出限度値以下であった (Pb 19.3 mg/kg, Pb 17.7 mg/kg 及び Pb 13.1 mg/kg).

考 察

食品衛生法は、飲食に起因する衛生上の危害の発生の防止を目的とするものであるが、乳幼児玩具には、乳幼児が口に接触することをその本質とするおもちゃが存在すること及び一定年齢の乳幼児は身の周りにあるものを口に入れるという性質があること等の理由から、同法に基づき、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厚生労働大臣が指定する玩具（指定おもちゃ）が規定され、必要な規格及び製造基準が設定されている。平成20年3月31日に、食品衛生法に基づく「食品、添加物等の規格基準」の「おもちゃ又はその原材料の規格」が改正され、乳幼児用玩具の鉛等の規格について、国際的な整合性を考慮して、ISO 8124-3: 1997を採用する等規制が強化された。⁵⁾ しかしながら、食品衛生法に基づく指定おもちゃに該当しない家庭用品に含有する鉛等は規制されておらず、乳幼児がかじったり飲み込んだりした場合の健康影響が懸念される。

近年、家庭内の生活空間に置かれる金属製アクセサリ⁶⁻¹⁰⁾ 及びその他の金属製品^{10,11)} には、鉛やカドミウム等の有害金属を高濃度に含有し、乳幼児が誤飲した場合に健康被害をもたらすおそれがあるものが確認された。また、家庭用品の塗膜を調査したところ、髪留めの塗膜から食品衛生法の規格基準を超える鉛の溶出が確認され、¹²⁾ 食品衛生法の対象外の製品であるが、子供用髪留めを自主的に回収した国内販売業者もあった。^{13,14)} さらに、レジ袋は最大25000 mg/kg、平均310 mg/kgの鉛を含有することが報告され、幼児がレジ袋を舐めたり飲み込んだりした場合の健康影響が懸念されている。¹⁵⁾

合成樹脂製品には、着色剤として、黄色顔料のクロム酸鉛、クロム酸バリウム及び硫化カドミウムなどが使用されることがある。また、白色顔料又は顔料の基材として使用される硫酸バリウムは、酸に不溶性であるが、不純物として酸可溶性のバリウムを含むことがある。⁵⁾ さらに、安定剤として、鉛塩が使用されることがある。そこで、子供が誤飲する可

能性のある合成樹脂製家庭用品135製品（計150検体）について、ISO 8124-3の酸溶出試験を実施し、有害8元素（アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀及びセレン）の溶出量を調査した。その結果、ISO規格の溶出限度値の20倍 [1810 mg/kg, Fig. 2(a)] 及び18倍 [1660 mg/kg, Fig. 2(b)] の鉛を溶出した製品があった。また、ISO規格の溶出限度値の1/10を超え、溶出限度値以下のクロム及び鉛を溶出した製品もあった。さらに、ISO規格の溶出限度値の1/10以下のアンチモン、バリウム及びカドミウムを溶出した製品もあった。

鉛は中枢神経障害、腎機能障害、生殖機能障害及び造血器障害を生じる有害金属元素の1つであり、特に、乳幼児に対しては、一定レベル以上の血中濃度で、知能や神経の発達に有害な影響を与える可能性がある。¹⁶⁾ 米国消費者製品安全委員会（U.S. Consumer Product Safety Commission, CPSC）は、急性暴露によって子供の血中鉛濃度が10 µg/dlを超過するのを避けるため、短期間に175 µgを超える鉛を摂取することがないように勧告している。¹⁷⁾ 今回の調査で鉛を高濃度に溶出した製品 (Fig. 2) は、どちらも携帯電話等に貼るデコレーション用パーツで、大きさが10 mm×10 mm×2 mm程度のため、乳幼児が誤飲する可能性が高い。また、製品1個の質量は92.9 mg [Fig. 2(a)] 及び68.0 mg [Fig. 2(b)] であり、製品1個からそれぞれ168 µg 及び113 µg の鉛を溶出する。そのため、当該製品のどちらかを2個誤飲するだけで、米国CPSCの勧告を超える鉛を摂取する可能性があり、安全性に問題があると考えられる。さらに、どちらの製品も、鉛を含有していること及び小児の誤飲に注意することの表示がないばかりか、製造又は販売業者名さえ表示されていなかった。米国では、2009年8月に、子供用製品の鉛含有量を600 mg/kg から300 mg/kg に、子供用製品に使用される塗料及び塗膜の鉛含有量を600 mg/kg から90 mg/kg に、それぞれ低減するように規制が強化された。¹⁸⁾ さらに、2011年8月には、子供用製品の鉛含有量を100 mg/kg まで低減するように規制がより強化される。¹⁸⁾ 乳幼児が誤飲する可能性のある家庭用品は、鉛やクロムなどの有害元素を溶出しないことが望ましく、溶出量をより低減する努力がさらに必要であろう。

REFERENCES

- 1) International Organization for Standardization (ISO), "Safety of Toys-Part 3: Migration of Certain Elements," ISO 8124-3: 2010 (E), Switzerland, 2010.
- 2) Office of Chemical Safety, Evaluation and Licensing Division, Pharmaceutical and Food Safety Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare (MHLW): <http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r985200000zh4u-att/2r985200000zh6k.pdf>, cited 30 March, 2011.
- 3) Consumer Affairs Division, Bureau of Citizens and Cultural Affairs, Tokyo Metropolitan Government: <http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/2010/10/DATA/60kap402.pdf>, cited 30 March, 2011.
- 4) Senga N., *Bienn. Rep. Wakayama City Inst. Public Health*, **13**, 78-82 (2001, 02).
- 5) Kawamura Y., Kawasaki C., Mine S., Mutsuga M., Tanamoto K., *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, **47**, 51-57 (2006).
- 6) Consumer Safety Section, Consumer Affairs Division, Bureau of Citizens and Cultural Affairs, Tokyo Metropolitan Government, *Tashikana Me*, **241**, 40-42 (2006).
- 7) Isama K., Kaniwa M., Tsuchiya T., *Jpn. J. Toxicol.*, **19**, 409-411 (2006).
- 8) Office of Chemical Safety, Evaluation and Licensing Division, Pharmaceutical and Food Safety Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare (MHLW), *Jpn. J. Toxicol.*, **20**, 146-147 (2007).
- 9) Products Testing Department, National Consumer Affairs Center of Japan (NCAC), *Gekkan Kokumin Seikatsu*, **28**, 9-11 (2010).
- 10) National Consumer Affairs Center of Japan (NCAC), "Kurashi no Mamechishiki, 2011 edition," NCAC, Tokyo, 2010.
- 11) Isama K., Kaniwa M., Tsuchiya T., *Jpn. J. Toxicol.*, **21**, 393-395 (2008).
- 12) Isama K., Kawakami T., Tsuchiya T., Matsuo A., *J. Urban Living Health Assoc.*, **54**, 27-32 (2010).
- 13) Toys"R"Us-Japan, Ltd.: <http://www2.toysrus.co.jp/truj/pdf/20080522.pdf>, cited 30 March, 2011.
- 14) MIKI SHOKO Co., Ltd: http://www.miki-house.co.jp/jp/news/new_080522.html, cited 30 March, 2011.
- 15) Sakai S., Asari M., Sato N., Miyajima A., *J. Environ. Chem.*, **19**, 497-507 (2009).
- 16) Iizuka F., Hatano Y., Araki H., Shimada Y., Watanabe A., Ohisa K., Endo Y., Kuroki Y., Yoshioka T., *Jpn. J. Toxicol.*, **20**, 387-392 (2007).
- 17) U.S. Consumer Product Safety Commission (CPSC). "Interim Enforcement Policy for Children's Metal Jewelry Containing Lead-2/3/2005": <http://www.cpsc.gov/BUSINFO/pbjewelgd.pdf>, cited 30 March, 2011.
- 18) U.S. Consumer Product Safety Commission (CPSC). "Consumer Product Safety Improvement Act. Section 101. Children's Products Containing Lead; Lead Paint Rule": <http://www.cpsc.gov/about/cpsia/sect101.html>, cited 30 March, 2011.