

乳幼児用おもちゃからの 17 元素の溶出に関する実態調査

鈴木 公美^a, 羽石 奈穂子^a, 荻本 真美^b, 吉川 光英^a, 小林 千種^a, 大塚 健治^a

乳幼児や子供を対象としたおもちゃの安全性に関しては、様々な国でそれぞれ規格が定められており、欧州連合では EN71 (Safety of toys : 欧州玩具安全規格) で、日本では食品衛生法で規格基準が定められている。そのうち、おもちゃの溶出試験に関しては、EN71Part 3 (EN71-3) (Migration of certain elements : 特定元素の移行) で 17 元素を規制しているが、食品衛生法では 4 元素が定められているのみである。そこで今回、市販乳幼児用おもちゃに関し、食品衛生法よりも対象元素が広く設定されている EN71 の溶出試験を準用し、17 元素について乳幼児用おもちゃからの溶出の実態を調査した。インターネットや 100 円ショップ等の小売店で市販されている比較的安価に入手可能な乳幼児用おもちゃ 20 製品を部位および色別に分けた全 87 試料を用いて調査した結果、6 製品 20 試料からアルミニウム、アンチモン、総クロム、コバルト、ニッケル、ストロンチウム、亜鉛の 7 元素を検出した。検出した元素の検出量を EN71-3 に規定されている規格値と比較すると、規格値の 1/5~1/1,000 以下であり、今回調査した製品からはクロム以外の EN71-3 の規格値と比較可能な 16 元素において、いずれも EN71-3 の規格値を超える元素の溶出はなかった。

キーワード : 乳幼児用おもちゃ, 溶出試験, 欧州玩具安全規格

はじめに

乳幼児や子供を対象としたおもちゃの安全性に関しては、日本をはじめ様々な国でそれぞれ規格が定められている。欧州連合 (EU) では EN71 (Safety of toys : 欧州玩具安全規格) で 14 歳未満の子供を対象としたおもちゃを規制している。そのうちの EN71Part 3 (EN71-3) (Migration of certain elements : 特定元素の移行) では、6 歳以下の小児用として設計されたおもちゃのうち、子供が舐めたり飲み込んだりする可能性がある部品や構成品について、おもちゃ中の重金属類等の元素が健康に影響を与えるレベルで溶出しないよう規制している。その規格の一つであるアルミニウム (Al) の規格値が 2021 年 5 月 20 日より引き下げられた¹⁾。Al は、EFSA (欧州食品安全機関) の TWI (耐容週間摂取量) 1 mg/kg 体重/週²⁾、JECFA (FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議) の PTWI (暫定耐容週間摂取量) 2 mg/kg 体重/週³⁾に対し、EN71-3 の規格値算出の基本になっている TDI (耐容 1 日摂取量) が高いため、TDI の引き下げが推奨された結果、EN71-3 の Al 規格値が引き下げられた。Al は食品添加物としても使用されており、当センターにおいて食品中の Al 含有量の実態調査を行い報告^{4,5)}している。なお、EN71-3 では Al の他、アンチモン (Sb)、ヒ素 (As)、バリウム (Ba)、ホウ素 (B)、カドミウム (Cd)、三価クロム (Cr(III))、六価クロム (Cr(VI))、コバルト (Co)、銅 (Cu)、鉛 (Pb)、マンガン (Mn)、水銀 (Hg)、ニッケル (Ni)、セレン (Se)、ストロンチウム (Sr)、スズ (Sn)、有機スズ、亜鉛 (Zn) の計 17 元素 19 項目を規制している。

一方、日本では乳幼児用おもちゃは 6 歳未満の乳幼児が

遊ぶことを想定して製造されており、『食品衛生法 厚生省告示第 370 号 食品、添加物等の規格基準 第 4 おもちゃ』で規格基準が定められている。食品衛生法では乳幼児用おもちゃの溶出試験に重金属や蒸発残留物等の規格が定められているが、個別元素は Cd, Pb, As, Zn の 4 元素が定められているのみである。

このように海外と日本ではおもちゃの規格が異なっている。EU 域内においても、様々な原産国のおもちゃの EN71-3 不適合製品の報告事例もあり、規格基準における国際的整合性の必要性が高まっている。

また、日本国内で市販されている乳幼児用おもちゃは、様々な色や形、材質のものがあ、インターネットや 100 円ショップ等の小売店で比較的安価に購入できるものもある。これらの乳幼児用おもちゃの安全性を確保するためにも、乳幼児用おもちゃからの元素の溶出の実態を把握する必要がある。しかし、これまで日本国内で市販されている乳幼児用おもちゃからの元素の溶出に関する報告は少なく、その実態把握は不十分である。

そこで、食品衛生法よりも対象元素の多い EN71-3 の溶出試験を準用し、乳幼児用おもちゃからの 17 元素の溶出実態を把握することを目的とし調査したので報告する。

実験方法

1. 試料

EN71-3ではおもちゃの素材によりカテゴリーI (乾燥した、脆い、粉状または柔らかな素材)、カテゴリーII (液状または粘着性のある素材)、カテゴリーIII (削りとりことのできる素材) に分類されており、移行限度値も各カテ

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 当時：東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科

ゴリーごとに設定されている。今回、乳幼児用おもちゃとして流通量が多いと考えられるカテゴリーIIIに分類されるおもちゃを対象とした。カテゴリーIIIに規定されている17元素19項目の移行限度値をTable 1 に示した。

試料は、市販されている比較的安価に入手可能な乳幼児用おもちゃ 20 製品を部位および色別に分けた 87 試料を用いた。20 製品の購入先はインターネットが 9 製品、100 円ショップが 10 製品、小売店が 1 製品であった。製品種別及び試料の内訳を Table 2 に示した。乳幼児用おもちゃは様々な形状や機能（音が出るもの、握って遊ぶもの、歯固め等）があり、一つの製品でいくつかの機能を有するものもあったが、製品種別では振ることで音が出るものを「ラトル」とした。

Table 1. Migration Limits* from Toy (EN71-3)

Element	Migration limit (mg/kg)
Al	28,130
Sb	560
As	47
Ba	18,750
B	15,000
Cd	17
Cr(III)	460
Cr(VI)	0.053
Co	130
Cu	7,700
Pb	23
Mn	15,000
Hg	94
Ni	930
Se	460
Sr	56,000
Sn	180,000
Organic tin	12
Zn	46,000

*: Established on May 20, 2021

2. 測定元素

Al, Sb, As, Ba, B, Cd, 総クロム(総 Cr), Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Sr, Sn, Zn の 17 元素を対象とした。

EN71-3の規格ではCrはCr(III)とCr(VI)それぞれ規格が定められているが、今回はCr(III)とCr(VI)の区別をせず、総Crとして測定した。また、有機スズは測定対象外とした。

3. 試薬

塩酸は富士フィルム和光純薬株式会社製、特級を用いた。水は超純水製造装置により精製したものを用いた。

Al, Sb, Ba, B, Cr, Co, Mn, Hg, Ni, Se, Sr, Sn,

Zn は関東化学株式会社製、JCSS 化学分析用（原子吸光分析用、ICP 分析用）（1,000 mg/L）を、Cd, Cu は富士フィルム和光純薬株式会社製、JCSS（1,000 mg/L）を、As は AccuStandard 社製、ICP-MS 用（NIST）（100 µg/mL）を、Pb は SCP SCIENCE 社製、ICP-AES, ICP-MS 検量線作成用単一元素標準試薬（NIST）（1,000 µg/mL）を用いた。

4. 装置

ICP-OES : Perkin Elmer 社製 Optima 7300DV, 超純水製造装置 : ヤマト科学株式会社製 Autopure WR700, pH 計 : 株式会社堀場アドバンスドテクノ製 LAQUAtwin-pH-22B, フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) : アジレントテクノロジー株式会社製 Model FT-660

5. 試験溶液の調製

EN71-3 の溶出試験を準用し、凍結粉碎した試料約 200 mg を精密に量り、0.07 mol/L 塩酸 10 mL を加え 1 分間振り混ぜた後、pH 1.2±0.1 となるように 2 mol/L 塩酸で調整した。遮光下で 37°C に保ちながら 1 時間連続振とうし、次に遮光下で 37°C に保ちながら 1 時間放置した。固形物を除いた溶液を 0.45 µm のメンブランフィルターでろ過し、ICP-OES 用の試験溶液とした。

6. 材質鑑別

合成樹脂の材質鑑別は粉碎していない試料を用い、FT-IR (ATR 法) により行った。エラストマに関しては製品に添付された表示のとおりとした。布は目視で行った。

7. 定量下限値

EN71-3, カテゴリーIIIの移行限度値を考慮し、17元素を移行限度値の高いグループ (Al, Ba, B, Cu, Mn, Sr, Sn, Zn) と移行限度値の低いグループ (Sb, As, Cd, 総 Cr, Co, Pb, Hg, Ni, Se) の 2グループに分け、定量下限値は移行限度値の高いグループは50 mg/kg, 移行限度値の低いグループは5 mg/kgとした。

結果及び考察

1. 試料の材質

87試料の材質を鑑別した結果をFig. 1 に示した。使用されていた材質はポリエチレン (PE) 16試料, アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂 (ABS) 15試料, ポリプロピレン (PP) 15試料, ポリ塩化ビニル (PVC) 14試料, 布14試料, ポリスチレン (PS) 7試料, エラストマ4試料, シリコン樹脂2試料であり、材質の種類としては8種類が使用されていた。製品としては、単一の材質からなる製品もあれば、複数の材質の組み合わせからなる製品もあり、様々な製品が流通していることが示された。

2. 元素の溶出

20 製品 87 試料について 17 元素を測定した。元素を検出

Table 2. Product Type and Sample Details

Product code	Product name	Country of manufacture	Sample No.	Sample details		Material
				Color	Part	
A	Glove puppet	China	A-1	Peach	Skin	Cloth
			A-2	Black	Hair	Cloth
			A-3	Gray	Hair	Cloth
			A-4	Yellow	Hair	Cloth
			A-5	Checked pattern on blue ground	Clothes	Cloth
			A-6	Purple cloth with a floral pattern	Clothes	Cloth
			A-7	Blue	Clothes	Cloth
			A-8	White background with flower pattern	Clothes	Cloth
			A-9	White and blue border pattern	Clothes	Cloth
			A-10	Red background floral pattern	Clothes	Cloth
B	Soccer ball	China	B-1	Black		PVC
			B-2	White		PVC
			B-3	Pink		PVC
			B-4	Peach		PVC
			B-5	Brown		PVC
			B-6	Green		PVC
			B-7	Orange,Red,Yellow,Light blue,Purple	Mixed multiple colors in equal amounts	PVC
C	Ball	China	C-1	Peach		PE
			C-2	Purple		PE
			C-3	Red		PE
			C-4	Pink		PE
D	Ball and accessory	China	D-1	Blue	Ball	Elastomer
			D-2	White	Nozzle	ABS
			D-3	Colorless and transparent	Handle	Elastomer
E	Animal toy	China	E-1	Yellow	Toy body	PVC
			E-2	Red	Beak	PVC
F	Animal toy	China	F-1	Yellow	Toy body	PP
G	Animal toy	China	G-1	Pink	Toy body	PVC
			G-2	Yellow	Tail	PVC
			G-3	Black	Eye	PVC
			G-4	Yellow	Ear	PVC
			G-5	Red	Tongue	ABS
H	Rattle	China	H-1	Purple	Handle	PVC
			H-2	Red	Ball	ABS
			H-3	Blue	Ball	ABS
I	Rattle	China	I-1	White	Toy body	ABS
			I-2	Yellow	Toy body	ABS
			I-3	Green	Toy body	ABS
			I-4	Red	Toy body	ABS
			I-5	Blue	Toy body	ABS
			I-6	White	Handle	Elastomer
			I-7	Black	Handle	Elastomer

Table 2. Product Type and Sample Details (Continued)

Product code	Product name	Country of manufacture	Sample No.	Sample details		Material
				Color	Part	
J	Rattle	China	J-1	Colorless and transparent	Toy body	ABS
			J-2	Yellow-green	Toy body	ABS
			J-3	Blue	Toy body	ABS
			J-4	Yellow	Toy body	ABS
			J-5	Orange	Handle	PP
			J-6	Yellow	Handle	PP
K	Rattle	China	K-1	Yellow	Handle	ABS
			K-2	Colorless and transparent	Handle	ABS
			K-3	Pink	Toy body	PE
L	Niginigi	China	L-1	Orange	Handle	PP
			L-2	Yellow-green	Face	Cloth
			L-3	Yellow	Face	Cloth
			L-4	Blue	Leg	Cloth
			L-5	Multicolor	Webbing + String	Cloth
M	Ringtoss toy	China	M-1	Yellow	Decoration	PE
			M-2	Light blue	Ring	PE
			M-3	Pink	Ring	PE
			M-4	Green	Ring	PE
			M-5	Red	Ring	PE
			M-6	White	Stand	PE
			M-7	Orange	Stand	PE
N	Pad	China	N-1	Yellow		PE
			N-2	Light blue		PE
			N-3	Pink		PE
O	Toothbrush	unknown	O-1	Yellow	Toothbrush	Silicone resin
			O-2	Green	Handle	Silicone resin
P	Whistle	China	P-1	Yellow	Toy body	PP
			P-2	Red	Toy body	PP
			P-3	White	Toy body	PP
			P-4	Yellow-green	Toy body	PP
			P-5	Purple	Handle	PP
Q	Fake food	China	Q-1	White		PS
			Q-2	Yellow		PS
			Q-3	Red		PS
R	Soap bubble	Japan	R-1	Purple	Blowpipe	PP
			R-2	Yellow	Circle	PP
			R-3	Blue	Tray	PP
S	Toy fishing	China	S-1	Blue	Seafood	PS
			S-2	Green	Seafood	PS
			S-3	Red	Seafood	PS
			S-4	Blue-green	Fishing rod	PP
T	Water gun	China	T-1	White	Toy body	PS
			T-2	Orange	Toy body	PP
			T-3	Blue	Toy body	PP
			T-4	Yellow	Tank	PE

Table 3. Migration Level of Detected Elements

Sample No.	Material	Migration level (mg/kg)						
		Al	Sb	total Cr	Co	Ni	Sr	Zn
A-2	Cloth	ND	9.7	ND	ND	ND	ND	ND
A-3	Cloth	ND	6.8	ND	ND	ND	ND	ND
A-4	Cloth	ND	6.4	ND	ND	ND	ND	ND
A-9	Cloth	ND	7.3	ND	ND	ND	ND	ND
B-1	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	67	300
B-2	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	63	310
B-3	PVC	ND	ND	ND	9.6	ND	84	350
B-4	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	75	350
B-5	PVC	ND	ND	ND	6.3	ND	94	370
B-6	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	73	360
B-7	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	88	360
G-1	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	210
G-2	PVC	170	ND	ND	ND	ND	ND	110
G-3	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	200
G-4	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	220
H-1	PVC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	150
M-4	PE	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND
N-1	PE	ND	ND	ND	9.9	ND	55	3,600
N-2	PE	ND	ND	ND	12	ND	52	3,600
N-3	PE	ND	ND	5.5	23	5.2	120	3,000

ND : Al, Sr, Zn < 50 mg/kg Sb, total Cr, Co, Ni < 5 mg/kg

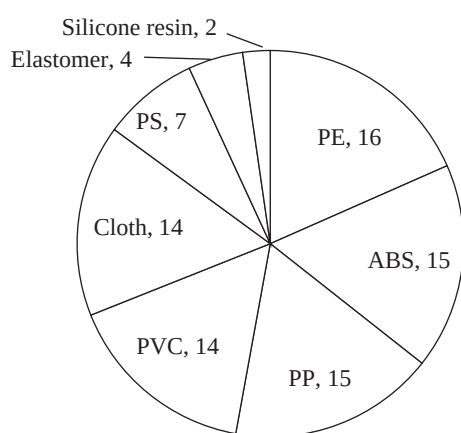


Fig. 1. Material and Number of Samples

した試料および検出元素のみを Table 3 に示した。

今回、Cr は Cr(III) と Cr(VI) を区別せず総 Cr として測定しており、EN71-3 の規格値 (Cr(III), Cr(VI)) と比較することはできないので参考値として示した。

調査の結果、6製品20試料から Al, Sb, 総Cr, Co, Ni, Sr, Zn の7元素を検出した。なお、これら以外の67試料からは17元素のすべてを検出しなかった。

1) 材質別の元素の溶出

PE は 16 試料中 4 試料から総 Cr, Co, Ni, Sr, Zn の、PVC は 14 試料中 12 試料から Al, Co, Sr, Zn のいずれかの 1 元素または複数の元素を検出した。布は 14 試料中 4

試料から Sb を検出した。ABS 15 試料, PP 15 試料, PS 7 試料, エラストマ 4 試料, シリコン樹脂 2 試料からは元素は検出されなかった。今回調査した試料において、元素を検出した材質もあれば検出しなかった材質もあり、材質の違いによって元素の溶出に差がある結果となった。また、同じ材質でも試料によって元素の溶出に差がある結果となった。

2) 元素別の溶出

Al は 1 試料 (材質 : PVC) から 170 mg/kg, Sb は 4 試料 (材質 : 布) から 6.4~9.7 mg/kg, 総 Cr は 1 試料 (材質 : PE) から 5.5 mg/kg, Co は 6 試料 (材質 : PE 4 試料, PVC 2 試料) から 6.3~23 mg/kg, Ni は 1 試料 (材質 : PE) から 5.2 mg/kg, Sr は 10 試料 (材質 : PE 3 試料, PVC 7 試料) から 52~120 mg/kg, Zn は 15 試料 (材質 : PE 3 試料, PVC 12 試料) から 110~3,600 mg/kg 検出された。その他 10 元素は検出されなかった。

今回 7 種類の元素が検出され、Al, 総 Cr, Ni は各 1 試料から検出した。一方、Sb, Co, Sr, Zn は複数試料から検出され、同一製品 (製品 A, B, G, N) 内の複数試料から検出される傾向が見られた。その検出量の範囲は同程度からその約 2 倍であった。

プラスチック製品を製造する際には、主材料となるプラスチックに添加して加工性を改良したり、製品の品質性能を変化させるため、様々な配合剤が添加される⁷⁾。配合剤のなかには安定剤、難燃剤、滑剤・離型剤、充填剤、着色

剤等の金属を含有するものも使用される^{7,8)}。

安定剤⁸⁾は製造及び加工時の熱による高分子の劣化や着色を防止するために加えられる化合物であり、Ba, Pb, Sn, Zn 等の各種の金属元素の脂肪酸塩や有機金属化合物、リン酸塩などが用いられている。

難燃剤⁸⁾は高温にさらされた製品が燃え出さないようにするために加えられる化合物であり、Sb 等が用いられている。なお、Sb は繊維製品の難燃剤にも使用されている⁹⁾。

滑剤・離型剤⁸⁾は成形加工時の樹脂の流動性を良くしたり、成形品が金型などから離れにくくなるのを防止する等のために、樹脂に添加したり、金型等に塗布する物質であり、Zn やカルシウム (Ca) 等が用いられている。

充填剤⁸⁾は製品の強度、硬さ、耐熱性等を高めたり調節するため、あるいは不透明な製品を作るためや増量などの目的で添加されるもので、化学的にあまり活性でない無機化合物等が一般的であり、Al や Ca 等が用いられている。

着色剤^{7,8)}は製品を着色するほか、光の遮蔽、反射、吸収によって、製品に耐光性を付与する役割もあり、無機顔料、有機顔料、染料がある。着色剤は金属及び重金属の顔料が多く用いられ、Al, Sb, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Sr, Sn, Zn 等が用いられている。多くの着色剤は、本質的にプラスチックと相溶しないので、着色力を増すためには粒子を小さくするが、粒子径が小さすぎても可塑剤のような配合剤とともにしみ出したり、移行したりする傾向が大きくなる。

今回の調査で検出された元素は、これら配合剤由来と考えられ、乳幼児用おもちゃにおいても様々な配合剤が使われている可能性が示唆された。

EUで2021年に規格値が引き下げられたAlは87試料中1試料のみから検出され、検出量は規格値の1/150より低かった。また、その他の検出した元素の検出量をEN71-3に規定されている規格値 (Table 1) と比較すると、規格値の1/5～1/1,000以下であった。従って、今回の調査対象の20製品87試料について、EN71-3の規格値と比較できるCr以外の16元素の溶出に関しては、EN71-3の規格値を超える元素の溶出は無かった。

ま と め

インターネットや100円ショップ等の小売店で市販されている比較的安価に入手可能な乳幼児用おもちゃ 20 製品 87 試料を用いて、それらからの 17 元素の溶出に関する実態を調査した。EN71-3 の溶出試験を準用して調査した結果、6 製品 20 試料から Al, Sb, 総 Cr, Co, Ni, Sr, Zn の 7 元素を検出した。その検出量は EN71-3 に規定されている規格値の 1/5～1/1,000 以下であった。今回調査した製品からは EN71-3 の規格値と比較できる Cr 以外の 16 元素において、いずれも EN71-3 の規格値を超える元素の溶出は無かった。

文 献

- 1) Official Journal of the European Union: COMMISSION DIRECTIVE (EU) 2019/1922 of 18 November 2019.
- 2) Aguilar, F., Autrup, H., Barlow, S., *et al.*: *The EFSA Journal*, **754**, 1–34, 2008.
- 3) World Health Organization: Evaluation of certain food additives and contaminants, Switzerland, WHO Press, 2011, p.7–18. *WHO Technical Report Series*, **966** (ISBN 978-92-4-120966-3)
- 4) 荻本真美, 鈴木公美, 樺島順一郎, 他: 食衛誌, **53**, 57–62, 2012.
- 5) Ogimoto, M., Suzuki, K., Haneishi, N., *et al.*: *Food Additives & Contaminants*, Part B, **9**, 185–190, 2016.
- 6) 高梨麻由, 荻本真美, 鈴木公美, 他: 食衛誌, **59**, 275–281, 2018.
- 7) (地独) 大阪産業技術研究所プラスチック読本編集委員会, プラスチック技術協会: プラスチック読本, 改訂第22版, 2019, プラスチック・エージ, 東京.
- 8) 河村葉子, 馬場二夫著, 細貝祐太郎, 松本昌雄監: 食品安全性セミナー7 器具・容器包装, 初版第1刷, 2002, 中央法規出版, 東京.
- 9) 古川路明: 51 アンチモン, 馬淵久夫編, 元素の辞典, 第4刷, 168–169, 1996, 朝倉書店, 東京.

Survey on Migration of 17 Elements from Infant Toys

Kumi SUZUKI^a, Nahoko HANEISHI^a, Mami OGIMOTO^b,
Mitsuhide YOSHIKAWA^a, Chigusa KOBAYASHI^a, and Kenji OTSUKA^a

Various countries have their own standards for the safety of toys intended for infants and children. In the European Union, EN71 (Safety of toys: European Toy Safety Standard) standard is used, whereas the standards established by the Food Sanitation Law are applied in Japan. Notably, 17 elements are regulated by EN71 Part 3 (EN71-3) (Migration of certain elements) for migration tests of toys while only 4 elements are specified in the Food Sanitation Law. We investigated the migration of 17 elements from infant toys on the market by applying the migration test of EN71 as it has a wider range of target elements than the Food Sanitation Law. Eighty-seven samples were taken from 20 infant toys that were available at relatively low cost on the internet and in retail stores such as 100 yen stores and were categorized on the basis of site and color. As a result, seven elements, including aluminum, antimony, total chromium, cobalt, nickel, strontium, and zinc, were detected in 20 samples from 6 products. Upon comparing the detected amounts of the elements to the standard values specified in EN71-3, the detected values were 1/5–1/1,000 times lesser than the standard values. None of the 16 elements other than chromium, which can be compared to the EN71-3 specification values, that eluted from the products exceeded the EN71-3 specification values.

Keywords: infant toy, migration test, EN71

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

^b Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, at the time when this work was carried out