

＜その6＞リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査

研究協力者	水口智晴	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	尾崎麻子	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	岸 映里	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	浅川大地	大阪市立環境科学研究センター

A. 研究目的

近年、資源・エネルギー需要の増大や廃棄物の増加等により、従来の大量生産・大量消費型の線形経済から循環経済（サーキュラーエコノミー）への移行が推進されている。この観点からこれまで以上にプラスチックのリサイクルへの注目が高まっている。

プラスチックは器具・容器包装、玩具、自動車、家電製品など様々な用途に使用されている。これらの製造時には酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、紫外線吸収剤、着色剤等の添加剤が意図的に加えられる。さらに、その製品を使用する際や、使用後に廃棄された後に洗剤、印刷インク、土など様々な物質と接触し、非意図的に汚染される可能性がある。その結果、使用済み製品を原材料としてリサイクルされた製品には製造者の意図しない添加剤や汚染物質が除去されずに残留する恐れがあり、有害な物質であった場合に健康への影響が懸念される。

ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、ランタン (La)、テルビウム (Tb) といった希土類元素は、発光や磁性を示すといった特性から自動車や電子機器などに広く利用されており、工業分野において重要な存在となっている。一方で、人体への蓄積性や神経毒性、肝機能障害など健康への悪影響を引き起こす可能性が示されていることから¹⁾、食品用プラスチック材料の安全性について規定する欧州委員会規則(EU) No.10/2011（プラスチック施行規則、PIM）の15回目の改正(EU)

2020/1245 において特定移行限度値 (Specific Migration Limit ; SML) が設定された。また、自動車や電子機器には製品の安全性や耐久性を高めるために難燃剤が使用されており、なかでも安価で難燃効果の高い臭素系難燃剤は広く普及している。しかし、臭素系難燃剤は環境や健康への影響が懸念され、物質によっては国際的に規制され使用が制限されているものもある。希土類元素や難燃剤を含む自動車や電子機器などからリサイクルされたプラスチックが食品用器具・容器包装や玩具の原材料として利用された場合、希土類元素や難燃剤由来の臭素 (Br) やアンチモン (Sb)、その他さまざまな有害元素が新たに製造された製品中に残留することが懸念される。PIMでは現在19元素にSMLが設定されており、欧州玩具安全規格 (EN71-Part3) では17元素 (19項目) に溶出量規格が設定されているが、Brは含まれていない。また、日本の食品衛生法では、食品用器具・容器包装の原材料として利用可能なリサイクルプラスチックは、食品用途の使用済み製品を原材料として製造されたものに限定しており、材質もポリエチレンテレフタレート (PET) とポリスチレン (PS) のみに限定しているが、合成樹脂製器具・容器包装一般の規格においては希土類元素や難燃剤についての規格は設定されていない。玩具については重金属や蒸発残留物等の溶出量規格が定められているが、個別元素はカドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、ヒ素 (As)、亜鉛 (Zn) の4元素が定められているのみであ

る。

リサイクルが推進されている背景より、リサイクルプラスチックを材料として製造された製品が国内に多く流通していると考えられる。しかしながら、これらには規制の定められていない有害元素が含まれている可能性があり、その実態調査を通じてリスクの把握と国内における規制の必要性について検証する必要がある。そこで本研究では、リサイクル PET を使用した器具・容器包装や、リサイクルプラスチックが用いられている可能性のある玩具計 16 検体について、材質中の元素含有量の調査を行った。その中で、リサイクル材の使用を迅速に判断するため、蛍光 X 線 (XRF) 分析のスクリーニングへの適用可能性を検証した。

B. 研究方法

1. 試料

器具・容器包装 4 検体、玩具等 12 検体の計 16 検体 (表 1) を試料とした。なお、複数の材質や色で構成される玩具については、リサ

イクルプラスチックが使用された可能性が高いと推測された黒色プラスチック部分を分析対象とした。各試料 5 個以上購入し、ロットが同一であるものについては 1 点のみ (個体 No①)、同一でないものやロットの記載がないものは 3 点 (個体 No①～③) を用いて分析を行った。

2. 試薬等

1) 試薬

硝酸 (1.38)、塩酸：富士フイルム和光純薬社製、有害金属測定用

L-システイン：富士フイルム和光純薬社製、試薬特級

超純水：Milli-Q IQ 7003 (Merckmillipore 社製) を用いて精製 (比抵抗値 18.2 MΩ・cm)

2) 標準品

多元素混合標準液：XSTC-622B (34 元素含有)、XSTC-1 (16 元素含有)：SPEX 社製、各元素 10 μg/mL

ロジウム (Rh)、インジウム (In)、タリウ

表1 分析試料の詳細

No.	試料	材質 (表示)	材質 (確認結果)	分類 (玩具対象年齢)	リサイクル材使用 の記載有無	製造国
1	フードバック	PET (三層構造)	PET	器具・容器包装	○ 中間層のみ	日本
2	クリアカップ	PET (三層構造)	PET	器具・容器包装	○ 中間層のみ	日本
3	スタッキングカップ	PET	PET	器具・容器包装	○	日本
4	和食器	PP	PP	器具・容器包装	—	日本
5	直線レール	PP	PP	玩具 (3歳以上)	—	タイ
6	直線レール (エコ)	PP	PP	玩具 (3歳以上)	○	タイ
7	ままごとセット	PP	PP (黒色部分)	玩具 (3歳以上)	—	中国
8	万華鏡	—	PP (黒色部分)	玩具 (3歳以上)	—	中国
9	けんだま	PS	PS (黒色部分)	玩具 (3歳以上)	—	中国
10	おまわりさん	PS	PS (黒色部分)	玩具 (3歳以上)	—	中国
11	たこ焼き屋さん	PS	PS (黒色部分)	玩具 (3歳以上)	—	中国
12	時計型おもちゃ	PE	PE (黒色部分)	玩具 (3歳以上)	—	中国
13	トイコスメ	ABS	ABS (黒色部分)	玩具 (3歳以上)	—	中国
14	キューブパズル	—	ABS (黒色部分)	玩具 (3歳以上)	—	中国
15	シャベル	PP	PP+PE	玩具 (2歳以上)	○	デンマーク
16	おもちゃストラップ	EVA	EVA (黒色部分)	玩具	—	中国

PET：ポリエチレンテレフタレート、PP：ポリプロピレン、PS：ポリスチレン、PE：ポリエチレン、ABS：アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、

EVA：エチレン酢酸ビニル共重合体

—：記載なし

ム (TI) : 富士フイルム和光純薬社製、原子吸光分析用、各 1000 µg/mL

水銀 (Hg) : 富士フイルム和光純薬社製、原子吸光分析用、1000 µg/mL

認証標準物質 1 : BAM-H010 (材質 : アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (ABS))、Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) 製

認証標準物質 2 : ERM-EC681 (材質 : ポリエチレン (PE))、Joint Research Centre 製

3. フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 分析

装置 : Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific 社製)

装置条件 : 全反射測定 (ATR) ユニット Smart iTR (ダイヤモンドクリスタル) 付、積算回数 / 16 回、分解能 / 4 cm⁻¹、波数領域 / 650 ~ 4,000 cm⁻¹

4. XRF 分析

1) 試料の調製

分析対象部位の平面部分を切り出して XRF 分析に用いた。平面部分のない試料については切り出した 2 cm 角程度の試料をホットプレート上にて融解して平面状に成形した。

2) XRF 分析条件

装置 : EDX-8100 (島津製作所製)

分析元素 : Cd、Pb、Hg、クロム (Cr)、Br、塩素 (Cl)、Sb (RoHS、ハロゲン、アンチモンスクリーニング分析キット使用)

装置条件 : 測定線 / Cd (K α 線)、Pb (L β 1 線)、Hg (L α 線)、Cr (K α 線)、Br (K α 線)、Cl (K α 線)、Sb (K α 線)、管電圧 / 50 kV、管電流 / 30 µA、フィルタ / なし、雰囲気 / 大気、測定時間 / 100 秒、コリメータ径 / 1-10 mm

検出下限 : 島津製作所アプリケーション²⁾を参考にした。

5. 水銀分析

1 mm 角に細切した試料 0.01 g を、あらかじめ電気炉で空焼き (750°C、3 時間) した磁性ボートに量り取り、加熱気化水銀計 MA-3000 (日本インスツルメンツ製) を用いて測定した。装置内の加熱分解管で試料を 180°C で 2 分間乾燥した後、850°C で 2 分間加熱分解した。捕集管に水銀を金アマルガムの形で捕集した後、捕集管を 700°C に加熱し、水銀を気化させ、253.7 nm の吸光度を測定することで定量した。検量線用の標準溶液は 1000 µg/mL 水銀標準液を 0.001% L-システイン溶液で希釈して調製して同様に測定し、低濃度用検量線 (0.01 ~ 10.0 ng) と高濃度用検量線 (10.0 ~ 100.0 ng) を作成した。

6. ICP-MS 分析

1) 試験溶液の調製

装置 : マイクロ波分解装置

2 ~ 3 mm 角に細切した試料 0.1 g を石英製の分解管に量り取り、硝酸 7 mL (Sb 分析時は硝酸 7 mL + 塩酸 1 mL) を添加してマイクロ波分解装置 (Multiwave Pro、アントンパール社製) にて分解 (分解条件 : 500 W (Hold 20 min) → 1200 W (Ramp 15 min → Hold 15 min)) した。分解後硝酸 8 mL を追加し、超純水で 50 mL に定容した。これを超純水で 4 倍希釈 (検量線外となる場合は適宜 1 mol/L 硝酸溶液で 20 ~ 200 倍希釈) して ICP-MS にて分析した。

2) ICP-MS 分析条件

装置 : Agilent 7850 ICP-MS (Agilent Technologies 社製)

装置条件 : RF 出力 1550 W、プラズマガス

流量アルゴン (Ar) 15.0 L/min、補助ガス流量 Ar 0.90 L/min、キャリアーガス流量 Ar 1.01 L/min、セルガス流量 (使用時) ヘリウム (He) 4.3 L/min、水素 (H₂) 6.0 L/min

分析元素：ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、スカンジウム (Sc)、Cr、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、Zn、ゲルマニウム (Ge)、As、セレン (Se)、ストロンチウム (Sr)、イットリウム (Y)、Cd、スズ (Sn)、バリウム (Ba)、La、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、Eu、Gd、Tb、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu)、Pb

内標準：Rh (m/z 103)、In (m/z 115)、Tl (m/z 205)

定量法：内標準法 (B～Y：Rh、Cd～Sm：In、Eu～Pb：Tl)

検量線：0.01～50 ng/mL (元素毎に異なる)

検量線用標準溶液：多元素混合標準液を 1 mol/L 硝酸を用いて適宜希釈した。

ICP-MS 用内標準溶液：Rh、In 及び Tl 標準液を 0.1 mol/L 硝酸で 50 ng/mL となるように希釈した。試験溶液への添加はペリスタルティックポンプによる自動添加とした。

C. 研究結果及び考察

1. 材質の確認

FT-IR 分析の結果、分析対象部位の材質は概ね商品パッケージ及び販売サイトに記載された通りであった。一部材質の記載のなかった商品についても確認し、表 1 に示した。

2. 分析対象元素

分析対象元素は、PIM 及び欧州玩具安全規格 (EN71-Part3) を参考に設定した。PIM で

は Ba、Co、Cu、Fe、リチウム (Li)、Mn、Zn、Al、Ni、Sb、As、Cd、Cr、Pb、Hg、Eu、Gd、La、Tb の 19 元素に SML が設定されている。EN71-Part3 では、Al、Sb、As、Ba、B、Cd、三価クロム (Cr³⁺)、六価クロム (Cr⁶⁺)、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Se、Sr、Sn、有機スズ、Zn の 17 元素 (19 項目) に溶出量規格が設定されている。今回、これらのうち B、Al、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Sn、Sb、Ba、La、Eu、Gd、Tb、Hg、Pb の 21 元素と、他の希土類元素である Sc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu の 12 元素、難燃剤に含有される Br、Cl と、PET の触媒として使用される Ge の計 36 元素を対象とした。

3. XRF 分析による定量性の確認

まず、迅速で煩雑な前処理が不要である XRF にて元素含有量を定量可能か検討した。

XRF での定量性を確認するために認証標準物質の分析を行った。認証標準物質として BAM-H010 (材質：ABS) 及び ERM-EC681 (材質：PE) を分析し、XRF 分析値と認証値を比較した。Cd、Pb、Hg、Cr、Br、Cl について、XRF 分析値と認証値を比較した真度は 76～129 % であり (表 2)、これらの元素は XRF で測定可能と判断した。

また、Sb については、ICP-MS 分析時に硝酸に塩酸を添加して酸分解を行う必要があり、硝酸のみの分解では添加回収率が低くなることが報告されているため³⁾、XRF により定量した。Sb を含有する認証標準物質を入手できなかったため、No. 7、9 の試料について、硝酸及び塩酸により酸分解し ICP-MS 分析を実施し、XRF 分析値との比較を行った。その結果、No. 7 は ICP-MS 分析値が 483 µg/g に対して XRF 分析値が 567 µg/g、No. 9 は ICP-MS 分析値が 3145 µg/g に対して XRF 分析値が 2978

表2 認証標準物質のXRF分析結果

	Cd	Pb	Hg	Cr	Br	Cl	Sb
BAM-H010 認証値 (μg/g)	93	479	(415)	470	240	-	-
XRF分析値 (μg/g)	101	620	346	540	282	33	<5
真度 (%)	108	129	83	115	118	-	-
ERM-EC681 認証値 (μg/g)	22	14	4.5	18	98	93	6.2
XRF分析値 (μg/g)	28	13	5.0	14	82	82	<5
真度 (%)	129	91	111	76	83	89	-

()の値は参考値、-：含有なし

表3 ICP-MS添加回収試験結果

	B	Al	Sc	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Sr	Y	Cd	Sn
質量数 (<i>m/z</i>)	11	27	45	52	55	59	60	63	66	72	75	78	88	89	111	118
測定モード	He	He	H ₂	He	He	No gas	No gas	No gas	No gas	He	He	H ₂	No gas	No gas	No gas	No gas
回収率 (%)	100	99	98	100	98	97	98	104	100	97	98	99	98	97	102	100
	97	102	96	98	96	96	97	96	98	95	95	98	96	95	100	99
	98	95	96	97	95	95	96	95	96	94	95	98	96	95	99	99
平均 (%)	98	99	97	98	96	96	97	98	98	95	96	98	97	96	100	99
SD	2.0	3.5	0.7	1.5	1.3	1.2	1.4	4.7	1.6	1.6	1.6	0.5	1.3	1.2	1.2	0.9
RSD%	2.0	3.6	0.7	1.6	1.4	1.2	1.5	4.8	1.6	1.6	1.7	0.5	1.3	1.2	1.1	0.9
	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb
質量数 (<i>m/z</i>)	137	139	140	141	146	147	153	157	159	163	165	166	169	172	175	208
測定モード	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas
回収率 (%)	102	99	99	99	100	99	97	98	98	97	98	98	98	98	98	100
	100	97	97	99	98	98	94	95	96	95	97	96	96	96	96	98
	101	97	97	98	98	98	94	95	96	95	96	95	95	95	97	97
平均 (%)	101	98	97	99	98	99	95	96	96	96	97	96	96	96	97	98
SD	0.6	0.9	1.0	0.6	1.0	0.8	1.3	1.5	1.0	1.4	0.9	1.2	1.7	1.4	0.9	1.4
RSD%	0.6	0.9	1.0	0.6	1.0	0.8	1.4	1.6	1.1	1.4	1.0	1.3	1.8	1.4	0.9	1.4

μg/g と、両分析値が概ね一致していたため、Sb についても XRF 分析値を採用することが可能と判断した。

4. ICP-MS 分析による定量性の確認

希土類元素と有害元素等の計 32 元素について ICP-MS 分析を行った。その際のマイクロ波 (MW) 分解は、硝酸のみを用いて行った。

添加回収試験により、本分析法の定量性を確認した。添加回収試験には、ICP-MS 分析対象元素の含有の少ないポリプロピレン (PP) 製器具・容器包装を試料として用いた。試料 0.1 g に各元素の材質中濃度が 20 μg/g となるよう混合標準溶液を添加し (*n*=3)、試料と同様に MW 分解を行い元素含有量の分析を行った。表 3 に各元素の分析条件と添加回収率を

まとめた。その結果、回収率の平均値は 95～101 %、相対標準偏差 (RSD) 0.5～4.8 %で、いずれの元素も良好な結果を示したため、本分析法により試料中の元素含有量の定量が可能と判断した。

また、XRF 及び ICP-MS いずれにおいても分析を実施した Cd、Pb 及び Cr について、両分析法の定量値を比較したところ (表 4)、両分析値は概ね一致していた。

本研究の以下の結果では Br、Cl、Sb、Hg は XRF 分析の結果を用い、その他の元素は ICP-MS 分析の結果を用いた。

5. 試料の元素含有量について

XRF 及び ICP-MS による試料中の元素分析結果をそれぞれ表 5 及び表 6 に示した。なお、

表4 試料のICP-MS分析値とXRF分析値の比較

No	サンプル名	材質	個体No	Cd		Pb		Cr	
				XRF	ICP-MS	XRF	ICP-MS	XRF	ICP-MS
1	フードバック	PET	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
2	クリアカップ	PET	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
3	スタッキングカップ	PET	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
4	和食器	PP	①	<2	<0.2	<1	<0.2	14	<1
5	直線レール	PP	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
6	直線レール (エコ)	PP	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
7	ままごとセット	PP	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
			②	<2	<0.2	<1	1.3	<3	<1
			③	<2	<0.2	1.0	1.2	<3	<1
8	万華鏡	PP	①	<2	0.3	7.1	11	4.9	3.2
			②	<2	0.3	7.9	13	<3	2.7
			③	<2	0.2	13	14	3.6	2.3
9	けんだま	PS	①	4.3	2.3	16	16	4.4	2.5
			②	<2	2.6	22	14	5.3	2.7
			③	<2	2.4	15	10	4.1	2.3
10	おもわりさん	PS	①	<2	0.8	22	22	12	5.2
			②	<2	1.0	23	14	11	3.8
			③	<2	0.9	12	13	<3	3.4
11	たこ焼き屋さん	PS	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
			②	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
			③	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
12	時計型おもちゃ	PE	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
			②	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
			③	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
13	トイコスメ	ABS	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1
14	キューブパズル	ABS	①	<2	<0.2	<1	0.2	<3	<1
15	シャベル	PP+PE	①	<2	<0.2	10	7.6	<3	3.4
16	おもちゃストラップ	EVA	①	<2	<0.2	<1	<0.2	<3	<1

(μg/g)

表 5 の No.7 及び 9 は、**3. XRF 分析による定量性の確認**で分析したものと別ロットのものである。

1) 器具・容器包装

PET 製器具・容器包装である No. 1～3（いずれもリサイクル材使用の記載あり）については Sb が 213～428 $\mu\text{g/g}$ 検出され、触媒として使用された、もしくは回収材料に由来すると考えられた。これらの試料からは PET の触媒として使用される Ge が 1.1～4.3 $\mu\text{g/g}$ 検出されたが、触媒としては低濃度であり、回収材料に由来する Ge が残留したと考えられた。No. 1～3 からは Br は検出されず、Cl は No. 3（コップ）から検出されたがごくわずかであり、難燃剤を含有するプラスチックがリサイクルされた可能性は低いと考えられた。3 検体いずれもわずかに Co 及び Zn が検出された。また、No. 3（コップ）については、Sb の他にも Al が 1394 $\mu\text{g/g}$ と高濃度検出された。材質中の Al のうち 1% が溶出すると仮定した場合⁴⁾、食品への移行量は 5.0 mg/kg となる。日本の食品衛生法において PET 製の器具・容器包装に Al の規制はないが、EU の PIM には SML が設定されている。今後溶出試験を実施し、食品への移行量を推定するとともに、欧州のように規格の必要性を検討すべきと考えられた。

XRF 分析において、PET 製器具・容器包装（No. 1～3）及び玩具 1 件（No. 8①）で Hg が検出されたため、水銀計を用いて含有量を確認した。はじめに認証標準物質 ERM-EC681 を $n=3$ で分析したところ、認証値 4.5 $\mu\text{g/g}$ に対して 4.62、4.80、4.59 $\mu\text{g/g}$ であり、真度は 102～107 %（RSD 2.4 %）であった。一方で、Hg が検出された試料 4 件についてはいずれも ND（<0.01 $\mu\text{g/g}$ ）であることを確認した。スクリーニング分析キットを用いた XRF 分析では Hg の La 線を定量に用いるが、これが Ge

の $\text{K}\alpha$ 線と重なるため、Ge を含む PET 製品では Hg として検出してしまう可能性を考慮する必要があることが分かった。

黒色の皿（No. 4）は PP 製であるにも関わらず Sb が 45 $\mu\text{g/g}$ 検出され、その由来は不明であった。Sb の他にも Zn や Al が検出されており、材質中濃度は Zn 1232 $\mu\text{g/g}$ 、Al 42 $\mu\text{g/g}$ であった。Br や Cl の含有量は少なく、難燃剤を含むプラスチックがリサイクルされた可能性は低い、食品用途ではないプラスチックがリサイクルされている可能性もしくは黒色顔料由来の元素が含まれている可能性等が示唆された。日本の食品衛生法において PP 製の器具・容器包装に Zn や Al の規制はないが、EU の PIM には SML が設定されている。今後溶出試験を実施し、食品への移行量を推定するとともに、規格の必要性を検討すべきと考えられた。

2) 玩具

玩具 12 検体中 No. 5、6、11～14、16 の 7 検体（No. 6 はリサイクル材使用の記載あり）はいずれの元素の含有量も少なく、難燃剤等を含有するプラスチックがリサイクルされた可能性は低いと考えられた。

リサイクル材使用の記載がなかった No. 7、9、10 において Br が 146～2566 $\mu\text{g/g}$ と比較的高濃度で検出された。これらの検体からは Sb も 83～992 $\mu\text{g/g}$ と比較的高濃度で検出された。Sb は難燃剤として使用されるため、臭素系難燃剤を含有するプラスチックからリサイクルされた製品では Br とともに Sb も高濃度検出されるという報告⁵⁾があることから、これらの検体は臭素系難燃剤含有のプラスチックからリサイクルされた可能性が高いと考えられた。また、Br や Sb は検出されないものの Cl が 598～1550 $\mu\text{g/g}$ と比較的高濃度で検出された検体が 2 検体あり（No. 8、15）、これら

は塩素系難燃剤含有のプラスチックからリサイクルされている可能性が示唆された。

Br や Cl が検出された玩具検体からは、Cr (2.3~5.2 µg/g)、As (0.3~14 µg/g)、Cd (0.2~2.6 µg/g)、Pb (1.2~22 µg/g) などの有害元素が検出され、日本の食品衛生法における玩具の規格や EN71-Part3 の規格値を超過する可能性が示された。さらに La (0.2~0.5 µg/g)、Eu (0.03~0.8 µg/g)、Gd (0.03~0.07 µg/g) の希土類元素の検出もみられた。希土類元素は EU において食品用途のプラスチックに SML が定められているが、玩具に関しては溶出量規格は設定されていない。しかし、玩具は乳幼児が口にする可能性があるため規格値のない希土類元素についても溶出実態を確認する必要があると考えられた。

D. 結論

リサイクル PET を使用した器具・容器包装やリサイクルプラスチックが用いられている可能性のある玩具計 16 検体について、材質中の元素含有量の調査を行った。

まず、分析法を検討し、材質中の Cd、Pb、Cr、Br 及び Sb の分析には、迅速で前処理不要なスクリーニング分析キットを用いた XRF 分析が有効であることを示した。また、試料を MW で硝酸分解し、ICP-MS で測定することにより、32 元素を正確に一斉分析可能であることを確認した。

これらの分析法を用いて、一部の器具・容器包装において Al や Zn が高濃度含有されていること、また一部の玩具には難燃剤由来と考えられる Br や Cl、Sb が高濃度含有されており、それらの玩具には有害元素や希土類元素も含有されていることを明らかにした。

今後、試料数を増やしてさらに実態調査を行うとともに、有害元素等が検出された試料について溶出試験を実施し、食品や唾液中へ

の移行量を明らかにする必要性が示された。

また、Br や Cl が検出された試料は、含有される難燃剤の種類の同定や溶出量に関する検討が必要だと考えられる。

E. 参考文献

- 1) Review of Potentially Toxic Rare Earth Elements, Thallium and Tellurium in Plant-based Foods, EFSA Journal, 18(S1):e181101 (2020)
- 2) EDX-7000 Navi ソフトによるスクリーニング分析, 島津製作所アプリケーション No.X256 (2014)
- 3) 食品用ラミネートフィルムに含まれる金属類の溶出, 食品衛生学雑誌, 65(6), 142-153 (2024)
- 4) Migration of catalyst elements from polyethylene terephthalate bottles into food simulants and mineral water under short- and long-term conditions, Packaging Technology and Science, 37(4), 319-334 (2024)
- 5) Rare earth elements in plastics, Science of The Total Environment, 774, 145405 (2021)

表5 試料のXRF分析結果

No.	サンプル名 (材質)	個体No	分類	含有量 (μg/g)			
				Cl	Br	Sb	Hg
1	フードパック (PET)	①	器具・容器包装	<9	<0.3	296	<0.01*
2	クリアカップ (PET)	①	器具・容器包装	<9	<0.3	428	<0.01*
3	スタッキングカップ (PET)	①	器具・容器包装	80	<0.3	213	<0.01*
4	和食器 (PP)	①	器具・容器包装	31	<0.3	45	<0.6
5	直線レール (PP)	①	玩具	24	<0.3	<5	<0.6
6	直線レール (エコ) (PP)	①	玩具	194	<0.3	<5	<0.6
7	ままごとセット (PP)	①	玩具	27	1	<5	<0.6
		②		46	146	83	<0.6
		③		43	149	85	<0.6
8	万華鏡 (PP)	①	玩具	1550	14	<5	<0.01*
		②		1479	14	<5	<0.6
		③		598	14	<5	<0.6
9	けんだま (PS)	①	玩具	1446	1758	663	<0.6
		②		1021	2566	992	<0.6
		③		1418	1717	621	<0.6
10	おまわりさん (PS)	①	玩具	864	571	266	<0.6
		②		797	572	274	<0.6
		③		575	584	272	<0.6
11	たこ焼き屋さん (PS)	①	玩具	13	<0.3	<5	<0.6
		②		13	<0.3	<5	<0.6
		③		12	<0.3	<5	<0.6
12	時計型おもちゃ (PE)	①	玩具	<9	<0.3	<5	<0.6
		②		<9	<0.3	<5	<0.6
		③		<9	<0.3	<5	<0.6
13	トイコスメ (ABS)	①	玩具	59	1	<5	<0.6
14	キューブパズル (ABS)	①	玩具	60	3	<5	<0.6
15	シャベル (PP+PE)	①	玩具	1165	12	<5	<0.6
16	おもちゃストラップ (EVA)	①	玩具	<9	<0.3	<5	<0.6
PIM SML (mg/kg)						0.04	0.01
EN71-3 migration limits (mg/kg)						560	94

Cl, Br : 100 μg/g以上、その他の元素 : PIMもしくはEN71-3を超過する可能性のあるもの

*水銀計での測定結果

表6 試料のICP-MS分析結果 (1)

No.	サンプル名 (材質)	個体No	分類	含有量 (μg/g)															
				B	Al	Sc	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Sr	Y	Cd	Sn
1	フードバック (PET)	①	器具・容器包装	<10	<10	<1	<1	<1	3.0	<1	<2	3.1	4.3	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	<1
2	クリアカップ (PET)	①	器具・容器包装	<10	<10	<1	<1	<1	1.0	<1	<2	1.6	1.1	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	<1
3	スタッキングカップ (PET)	①	器具・容器包装	<10	1394	<1	<1	1.1	5.4	<1	<2	2.7	2.8	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	<1
4	和食器 (PP)	①	器具・容器包装	<10	42	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	1232	<0.2	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	<1
5	直線レール (PP)	①	玩具	<10	286	<1	<1	<1	<0.2	<1	33	15	<0.2	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	3.9
6	直線レール (エコ) (PP)	①	玩具	<10	61	<1	<1	<1	<0.2	<1	3.4	71	<0.2	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	<1
7	ままごとセット (PP)	①	玩具	<10	41	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	53	<0.2	<0.2	<1	1.2	<0.2	<0.2	<1
		②		<10	69	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	68	<0.2	<0.2	<1	1.9	<0.2	<0.2	<1
		③		<10	66	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	61	<0.2	<0.2	<1	1.5	<0.2	<0.2	<1
8	万華鏡 (PP)	①	玩具	<10	356	<1	3.2	8.7	1.4	3.9	51	347	<0.2	0.6	<1	32	0.4	0.3	1.2
		②		<10	343	<1	2.7	10	2.2	3.0	37	468	<0.2	0.6	<1	37	0.4	0.3	1.3
		③		<10	305	<1	2.3	8.8	3.0	3.8	16	628	<0.2	0.7	<1	41	0.4	0.2	<1
9	けんだま (PS)	①	玩具	<10	184	<1	2.5	8.8	5.8	4.6	6.9	221	<0.2	8.8	2.7	20	0.3	2.3	1.1
		②		<10	188	<1	2.7	6.3	2.7	2.7	7.9	207	<0.2	14	1.5	16	0.2	2.6	2.1
		③		<10	178	<1	2.3	7.9	6.2	4.1	12	196	<0.2	8.7	2.3	21	0.3	2.4	<1
10	おまわりさん (PS)	①	玩具	<10	383	<1	5.2	20	2.6	3.2	36	463	<0.2	2.6	<1	44	0.3	0.8	1.9
		②		17	401	<1	3.8	29	1.8	2.4	20	374	<0.2	1.9	<1	31	0.3	1.0	2.1
		③		<10	268	<1	3.4	11	1.8	2.0	22	331	<0.2	2.5	<1	26	0.2	0.9	1.7
11	たこ焼き屋さん (PS)	①	玩具	<10	<10	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	126	<0.2	<0.2	<1	5.2	<0.2	<0.2	<1
		②		<10	<10	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	121	<0.2	<0.2	<1	5.1	<0.2	<0.2	<1
		③		<10	<10	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	123	<0.2	<0.2	<1	5.3	<0.2	<0.2	<1
12	時計型おもちゃ (PE)	①	玩具	<10	<10	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	1.3	<0.2	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	<1
		②		<10	<10	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	<2	<0.2	<0.2	<1	<0.2	<0.2	<0.2	<1
		③		<10	<10	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	<2	<0.2	<0.2	<1	<0.2	<0.2	<0.2	<1
13	トイコスメ (ABS)	①	玩具	<10	11	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	5.6	<0.2	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	<1
14	キューブパズル (ABS)	①	玩具	<10	64	<1	<1	<1	<0.2	<1	4.5	22	<0.2	<0.2	<1	90	<0.2	<0.2	<1
15	シャベル (PP+PE)	①	玩具	<10	1430	<1	3.4	7.3	<0.2	1.2	192	75	<0.2	0.3	<1	7.4	<0.2	<0.2	<1
16	おもちゃストラップ (EVA)	①	玩具	<10	<10	<1	<1	<1	<0.2	<1	<2	<1	<0.2	<0.2	<1	<1	<0.2	<0.2	<1
PIM SML (mg/kg)				10.0															
EN71-3 migration limits (mg/kg)				15000	28130	0.053*		15000	130	930	7700	46000	47		460	56000	17 180000		

PIMもしくはEN71-3を超過する可能性のあるもの

*Crの規格値は六価クロムとして

表6 試料のICP-MS分析結果 (2)

No.	サンプル名 (材質)	個体No	分類	含有量 (μg/g)															
				Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb
1	フードバック (PET)	①	器具・容器包装	<1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
2	クリアカップ (PET)	①	器具・容器包装	<1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
3	スタッキングカップ (PET)	①	器具・容器包装	1.9	0.06	0.1	<0.02	0.06	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
4	和食器 (PP)	①	器具・容器包装	<1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
5	直線レール (PP)	①	玩具	<1	0.04	0.08	<0.02	0.04	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
6	直線レール (エコ) (PP)	①	玩具	<1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
7	ままごとセット (PP)	①	玩具	11	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
		②		50	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	1.3
		③		46	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	1.2
8	万華鏡 (PP)	①	玩具	124	0.3	0.4	0.07	0.3	0.04	0.03	0.06	<0.02	0.04	<0.02	0.02	<0.02	0.02	<0.02	11
		②		127	0.3	0.4	0.05	0.2	0.04	0.04	0.05	<0.02	0.04	<0.02	0.02	<0.02	0.02	<0.02	13
		③		135	0.3	0.4	0.05	0.2	0.03	0.05	0.04	<0.02	0.06	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	14
9	けんだま (PS)	①	玩具	182	0.2	0.2	0.03	0.1	0.02	0.05	0.04	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	16
		②		229	0.2	0.2	0.04	0.2	<0.02	0.05	0.03	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	14
		③		192	0.2	0.2	0.04	0.1	0.02	0.06	0.04	<0.02	0.05	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	10
10	おまわりさん (PS)	①	玩具	244	0.5	0.9	0.09	0.3	0.03	0.8	0.07	<0.02	0.4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	22
		②		276	0.5	0.8	0.09	0.3	0.03	0.3	0.06	<0.02	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	14
		③		1349	0.3	0.5	0.05	0.2	0.03	0.5	0.05	<0.02	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	13
11	たこ焼き屋さん (PS)	①	玩具	25	0.04	0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
		②		25	0.04	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
		③		24	0.04	0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
12	時計型おもちゃ (PE)	①	玩具	<1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
		②		0.3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
		③		0.3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
13	トイコスメ (ABS)	①	玩具	6.6	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
14	キューブパズル (ABS)	①	玩具	3.3	0.04	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.8	<0.02	<0.02	1.6	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.2
15	シャベル (PP+PE)	①	玩具	183	0.3	0.7	0.07	0.3	0.06	0.04	0.05	<0.02	0.04	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	7.6
16	おもちゃストラップ (EVA)	①	玩具	<1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2
PIM SML (mg/kg)				1	0.05					0.05	0.05	0.05							0.01
EN71-3 migration limits (mg/kg)				18750															23
PIMもしくはEN71-3を超過する可能性のあるもの																			