

家庭用品に含有される金属の 溶出実態に関する調査

厚生労働省医薬局医薬品審査管理課
化学物質安全対策室

国立医薬品食品衛生研究所
生活衛生化学部 第四室

背景及び目的

ニッケル、クロム、コバルト等の金属は金属アレルギーの原因となり皮膚障害を生じさせることが報告されている。本調査では、皮膚に長時間触れる可能性のある家庭用品を中心に、金属アレルギーの原因となりうる金属の含有量や溶出量について実態調査を実施した。

調査対象製品

令和4年度に、装飾品類(イヤークフ・ネックレス)、健康器具、美容製品、時計ベルトやベルトのバックルなど、インターネットサイトから購入した**71製品(101試料)**を対象とした。

実施した試験

①表面元素分析(材質分析)

・エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)を用いて試料表面の**元素含有量**を測定

②スポットテスト

・呈色反応にて**Ni溶出の有無**を確認

③溶出試験

・EN1811を参考に、試料から人工汗への**Ni溶出量**を測定

方法等

表面元素分析(材質分析)

- ・エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)を用いて試料表面の元素含有量を測定(FP法)



Niが0.1%以上検出された試料

スポットテスト(簡易溶出確認試験)

- ・呈色反応にてNiの溶出を確認

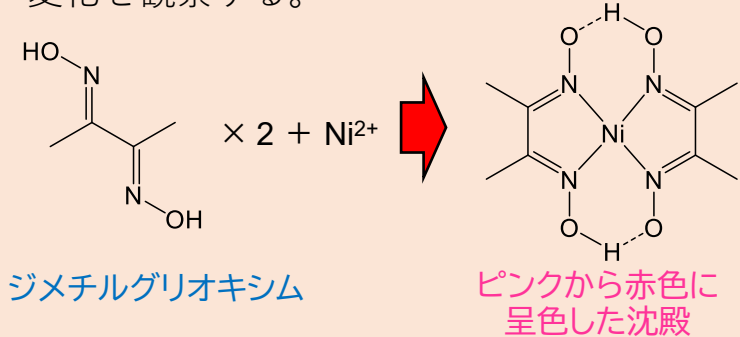


溶出試験(人工汗へのNi溶出量測定)※

- ・試料を**溶出液**に7日間浸漬し、金属イオンの溶出量を測定(具体的な試験方法)
- ・試料を可能な限り、材質別にばらばらにする
- ・溶出試験対象の箇所は表面積測定後、洗剤等で洗浄
- ・溶出試験対象外の箇所はコーティング等を実施
- ・試料を容器内の壁面につかないように吊り下げ設置
- ・容器に**溶出液**を加え、試料を浸漬
- ・ $30 \pm 2^\circ\text{C}$ で7日間静置
- ・7日後、溶出した金属量を ICP-MSにて測定

※ EN 1811:2011+A1:2015*を参考に実施
(最新の欧州規格はEN 1811 2023)

ジメチルグリオキシムを染み込ませてあるテスト先端を、調べたい金属表面に押し付けながら拭く様に塗り付け、色の变化を観察する。



スポットテストによるNiの検出法

溶出液(人工汗)

- ・0.5% NaCl
 - ・0.1% Lactic acid
 - ・0.1% Urea
- pHを6.5に調製

試料について

調査対象とした試料(例)



調査対象とした試料概要

	製品数	試料数	試料番号
イヤークフ (フェイクピアス)	19	21	E1～E19
ネックレス	12	31	N1～N12
健康器具等 (ブレスレット、ヘッドスパ用品等)	9	12	B1～B9
美容器具 (美顔ローラー、ビューラー等)	14	18	F1～F14
その他 (メガネ・時計・ベルトバックル・ボ タン等)	17	19	O1～O17
合計	71	101	



パーツごとに分けてそれぞれを試料にした

結果(EDX分析)

試料中の各金属の含有量範囲、検出数及び検出頻度(抜粋)

	Ni	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn	Sn	Ti	Al
<0.1%	13	5	5	2	5	21	33	7	-	8	-
0.1-1%<	4	-	5	24	8	1	2	4	22	1	-
1-10%<	40	-	4	12	10	26	5	15	-	2	-
10-20%<	7	-	36	1	2	5	-	1	1	-	-
20-30%<	4	-	4	2	2	-	-	3	-	1	-
30-40%<	3	-	-	2	1	-	-	7	-	1	-
40-50%<	-	-	-	4	1	-	-	-	1	1	-
50-60%<	1	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-
60-70%<	1	-	-	6	8	-	-	-	-	-	1
70-80%<	4	-	-	3	34	-	-	-	-	-	-
80-90%<	2	-	-	2	-	-	-	-	-	-	2
90-100%	6	-	-	15	-	-	-	-	-	1	1
検出数	85	5	54	77	71	53	40	37	24	15	4
検出頻度(%)	84	5	53	76	70	52	40	37	24	15	4

-: 不検出

一般的な合金の例

ステンレス

Fe: 60-70%, Cr: 10-20%, **Ni: 1-10%**
(Mn, Mo: 1-10%)

*ステンレスについては、表面でクロムが酸素と反応して不動態被膜を形成するため耐腐食性等があり、ニッケルの溶出は起きにくいとされている

銅合金

黄銅 Zn: 20%以上
青銅 Zn:0-20%, Sn: 1-15%
洋白 **Ni:5-30%**, Zn: 10-30%
白銅 **Ni:10-30%**

Niが0.1%以上検出されたのは72試料であった。
このうち、分解できない、もしくは想定より皮膚接触しにくいと判断した5製品を除き、
67試料について、スポットテスト及び溶出試験を実施した。

結果及び考察(スポットテスト)



スポットテストで陽性となった試料例

Niテスト

67試料中12試料で陽性

- ・Niが主成分:6試料
- ・ステンレス:3試料
- ・洋白:3試料

一方で、Niが主成分であっても、スポットテスト陰性の試料も存在した

→ EDX分析によってNiの存在が確認されても、不動態被膜の形成や、合金組成によっては、必ずしも溶出しやすいとは限らない。

→ ジメチルグリオキシムを用いた試験の検出下限レベルは $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ 、感度は6割程度と報告されている

Menné et al., Derm Beruf Umwelt, 1987.

Thyssen et al., Contact Dermatitis, 2010.

結果及び考察(溶出試験)

Niが溶出した試料数とその溶出量

	供試 試料数	検出 試料数	各溶出量範囲毎の試料数 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$)			全体の溶出量範囲 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$)
			<LOQ	LOQ - 0.5	0.5 <	
イヤークフ (フェイクピアス)	11	9	2	3	6	<LOQ ~ 460
ネックレス	20	20	0	15	5	0.0037 ~ 70
健康器具等 (ブレスレット、ヘッドスパ用品等)	11	10	1	8	2	<LOQ ~ 1.7
美容器具 (美顔ローラー、ビューラー等)	12	11	1	5	6	<LOQ ~ 29
その他 (メガネ・時計・ベルトバックル・ボタン等)	13	12	1	6	6	<LOQ ~ 43
合計	67	62	5	37	25	

LOQ: 定量下限値



Niの溶出量が $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ を超えた試料例

Niが0.1%以上検出された67試料について溶出試験を実施し、REACH規則におけるNi溶出量の基準値($0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$)を超えたのは25試料(37%)であった。

まとめ

装飾品や皮膚に接触する可能性のある金属製品、71製品(101試料)について、以下を実施した。

- ・蛍光X線による元素分析(71製品101試料)
 - 蛍光X線による分析では、Niが0.1%以上検出されたのは53製品72試料であった
- ・スポットテスト(51製品67試料)
 - 10製品12試料で陽性であった
- ・人工汗への溶出試験(51製品67試料)
 - 20製品(25試料)で欧州のNi溶出量の基準である $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ を超過することを確認した
 - 蛍光X線分析は非破壊で簡便であるが必ずしも溶出量とは相関しないことや、スポットテストはスクリーニング法としては有効だが偽陰性の可能性もあることに注意が必要である