

を総合的に確保するための仕組みについて検討する必要がある。

我が国では、玩具の安全性の確保は、食品衛生法のみではなく、(社)日本玩具協会の自主規制である「玩具安全基準 (ST 基準)」と「STマーク制度」の実施によって、カバーされている部分も大きく、日本玩具協会による自主規制と食品衛生法による法規制の役割分担といった視点も踏まえることが重要である。

今後、こうした規制のあり方などの論点も整理しつつ、食品衛生法における玩具の規制のあり方を検討する予定である。なお、その際、必要に応じて、食品衛生法施行規則第 78 条の「指定玩具」及び告示第 370 号の「おもちゃの規格基準」の改定等も視野に入れるものとする。

#### E. 文 献

- 1) Draft prEN 71 Safety Toys Part 9: Organic chemical compounds- Requirements (2004)
- 2) Draft prEN 71 Safety Toys Part 10: Organic chemical compounds- Sample prepar

ation and extraction (2004)

- 3) Draft prEN 71 Safety Toys Part 11: Organic chemical compounds- Methods of analysis (2004)

4) 独立行政法人国民生活センター：乳幼児用玩具の安全性、平成17年12月7日

#### F. 健康危害情報

なし

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

- 1) 河村葉子, 川崎智恵, 峰 幸加, 六鹿元雄, 棚元憲一：乳幼児用玩具中の有害8元素及びその溶出試験, 食品衛生学雑誌, 47, 51-57 (2006)

##### 2. 学会発表

- 1) 河村葉子, 川崎智恵, 六鹿元雄, 棚元憲一：乳幼児用玩具中の金属の分析, 日本食品衛生学会第90回学術大会 (2005.10)

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

<付属文書>

欧州規格 EN 71-10 及び EN 71-11 最終原案 (和訳)

研究協力者 小瀬 達夫、岡田 広毅 (財) 科学技術戦略推進機構

EN 71-10 玩具の安全性 - Part 10 : 有機化合物 - サンプルの調製と抽出

序文

はじめに

- 1 範囲
- 2 引用規格 (基準となる参考資料)
- 3 用語と定義
- 4 要求事項 (B.6 参照)
- 5 サンプル調製
- 6 移行－サンプリングと抽出
  - 6.1 擬似溶媒 (B.7 参照)
  - 6.2 分析機器
  - 6.3 サンプリング
  - 6.4 抽出 (B.8 参照)
- 7 吸入－サンプリングと抽出
  - 7.1 溶剤のための初回試験方法
  - 7.2 溶剤のための最終試験方法
- 8 固有のサンプリングおよび抽出手順
  - 8.1 繊維－難燃性、着色剤および芳香族第一級アミン
    - 8.1.1 難燃性
    - 8.1.2 着色剤および芳香族第一級アミンのための初回試験方法
    - 8.1.3 着色剤のための初回試験方法
    - 8.1.4 芳香族第一級アミンのための最終試験方法
  - 8.2 革－着色剤、芳香族第一級アミンおよび防腐剤
    - 8.2.1 着色剤
    - 8.2.2 芳香族第一級アミン
    - 8.2.3 防腐剤
  - 8.3 木材－着色剤、芳香族第一級アミンおよび木材防腐剤
    - 8.3.1 着色剤
    - 8.3.2 芳香族第一級アミン
    - 8.3.3 木材防腐剤
  - 8.4 紙－着色剤および芳香族第一級アミン
    - 8.4.1 着色剤
    - 8.4.2 芳香族第一級アミン
  - 8.5 水溶性液体－着色剤、芳香族第一級アミンおよび防腐剤

- 8.5.1 着色剤
- 8.5.2 芳香族第一級アミン
- 8.5.3 防腐剤
- 8.6 線や図を描くことを意図した固形の玩具素材－着色剤および芳香族第一級アミン
  - 8.6.1 着色剤
  - 8.6.2 芳香族第一級アミン
- 8.7 模型製作用粘土、遊戯用粘土、その他類似品-着色剤、芳香族第一級アミンおよび防腐剤
  - 8.7.1 着色剤
  - 8.7.2 芳香族第一級アミン
  - 8.7.3 防腐剤
- 8.8 風船作製用の化合物－着色剤および芳香族第一級アミン
  - 8.8.1 着色剤
  - 8.8.2 芳香族第一級アミン
- 8.9 接着剤付き模造刺青－着色剤、芳香族第一級アミンおよび防腐剤
  - 8.9.1 着色剤
  - 8.9.2 芳香族第一級アミン
  - 8.9.3 防腐剤

付録 A(基準) 着色剤および芳香族第一級アミンのための初回試験方法

- A.1 原理
- A.2 試験器具および試薬
  - A.2.1 試験装置
  - A.2.2 オープン
  - A.2.3 試験溶液 1
  - A.2.4 試験溶液 2
  - A.2.5 試験布
- A.3 手順
- A.4 評価

付録 B(参考) 理論的解釈

- B.1 範囲
- B.2 接触可能 (3.1 参照)
- B.3 初回試験方法 (3.3 参照)
- B.4 実験用サンプル (3.5 参照)
- B.5 口で使用 (3.7 参照)
- B.6 要求事項 (第4項参照)
- B.7 擬似溶媒 (6.1 参照)
- B.8 抽出 (6.4 参照)
- B.9 分析法

付録 ZA(参考) EU 指令の重要な要求事項やその他の規定を取り扱う本ヨーロッパ規格の条項

参考文献

## 序文

本文書 (prEN 71-10:2004) は、「玩具の安全性」技術委員会 (CEN/TC 52) が作成したものであり、同委員会の事務局は DS に所属している。

本文書は現在、正式決議のために提出済みである。

本文書は、欧州委員会および欧州自由貿易連合により、CEN へ出された命令に基づいて作成されており、またそれは EU 指令が求める必要な要求事項に対応している。

本文書に欠くことのできない EU 指令との関係については、付録 ZA の参考資料を参照のこと。

本文書は、玩具の安全性に関するヨーロッパ規格の Part 10 を構成する。

本 Part は、Part 9 ならびに Part 11 と関連付けて読むことが望ましい。

本文書は、固形玩具の経口吸収、口に入れる、吸入、皮膚接触、ならびに液体玩具の皮膚接触や目の接触による有機化合物の潜在的な暴露を調査するために用いるサンプル調製と抽出手順を明確に定めるものである。

本文書には三つの付録が添付されている。

- 付録 A (基準) 着色剤および芳香族第一級アミンのための初回試験方法
- 付録 B (参考) 理論的解釈
- 付録 ZA (参考) EU 指令の重要な要求事項やその他の規定を取り扱う本ヨーロッパ規格条項

## はじめに

玩具の安全性に関するヨーロッパ規格 EN 71 は、下記の Part から構成されている。

Part 1 : 機械的性質および物理的性質

Part 2 : 可燃性

Part 3 : 特定元素の移行のための規格基準

Part 4 : 化学反応および関連反応の実験セット

Part 5 : 実験セット以外の化学玩具セット

Part 6 : 年齢警告ラベル表示の図形記号

Part 7 : フィンガーペイント—要求事項および試験方法

Part 8 : ブランコ、滑り台および同様の屋内および屋外の家庭用遊具

Part 9 : 玩具に含まれる有機化合物—要求事項

Part 10 : 玩具に含まれる有機化合物—サンプルの調製と抽出

Part 11 : 玩具に含まれる有機化合物—分析法

欧州委員会は規格 prEN 71-9、prEN 71-10、prEN 71-11 で、健康にとって最大の危険と考えられている有機化合物の暴露の可能性と毒性を考慮に入れて、玩具に含まれているそれらの物質が引き起こす危険性に対処することを義務づけた (M/229)。

本文書は玩具素材のサンプル調製と抽出手順を定めるものであるが、その分析法についてはこの次の規格 prEN 71-11 で解説している。

本 Part は、玩具に含まれている特定有機化合物に対する要求事項を記載している prEN 71-9 と有機化合物の分析法を定める prEN 71-11 と関連付けて読むことが望ましい。

本文書は科学諮問委員会の毒物学部門が 1992 年に発行した意見書 (EUR 13976) を考慮に入れて作成されている。同委員会はその意見書で、玩具および玩具の素材に使われている有機化合物の中の特定のグループに特に注意を払う必要があることを勧告している。そのため本文書の原案作成に際し CEN/TC 52 は、下記グループの中で有機化学物質に分類することができるものをその対象として考察した。

溶剤、防腐剤、可塑剤 (フタル酸エステル系可塑剤を除く)<sup>1</sup>、難燃剤、  
モノマー、殺虫剤 (木材防腐剤)、加工助剤、着色剤

本文書作成中において、CEN/TC 52 は会議指令 82/711/EEC と同改訂版およびその関連規格に定める要求事項を考慮した。

## 1 範囲

玩具の安全性に関するヨーロッパ規格 EN 71 の Part 10 は、prEN 71-9 に記載されている要求事項について、玩具からの有機化合物の放出、もしくはその含有量の測定方法を確立するためのサンプル調製と抽出手順を定めるものである。

## 2 引用規格

本文書適用にあたっては、下記文書が必要不可欠な参考文献となる。日付付き参考文書の場合は、その日付の版のみが適用される。日付なしの参考文書の場合は、その最新版 (および改訂版) が適用される。

EN 71-1 *Safety of toys - Part 1 : Mechanical and physical properties*

prEN 71-9 *Safety of toys - Part 9 : Organic chemical compounds - Requirements*

prEN 71-11:2003 *Safety of toys - Part 11 : Organic chemical compounds – Methods of analysis*

ISO 105-F10 *Textiles – Test for colour fastness - Part F10 : Specification for adjacent fabric : Multifibre*

ISO 105-A03 *Textiles – Test for colour fastness - Part A03 : Grey scale for assessing staining*

## 3 用語と定義

本文書の目的のために、以下の用語と定義を適用する。

### 3.1 接触可能 (B.2 参照)

EN 71-1 に記載の接触可能な玩具部品や玩具構成素材試験に従って検査を実施した場合における検査用キットの関節式プローブと接触する部分。

### 3.2 接触可能な液体

玩具の内部や表面の液体、あるいは玩具に付随する液体であり、子供が玩具を通常または予測可能な方法で使用中に接触することで暴露する可能性の高い液体 (たとえば液体塗料、泡状液、ペン内部のインク、水鉄砲用の液体)。

### 3.3 初回試験方法 (B.3 参照)

玩具あるいは玩具の素材が特定化合物、もしくは特定化合物グループに関して定めた prEN 71-9 の要求事項に従っていることを示すために立案された分析法。

### 3.4 最終試験方法

初回試験方法で prEN 71-9 の要求事項に従っていることが示されなかった場合に用いられる分析法。

### 3.5 実験用サンプル (B.4 参照)

市場に出す、もしくは市場に出すことを目的として製作された玩具 1 個。

### 3.6 口で使用する玩具

人が口を動かして操作する玩具であり、そのため遊戯中に人の口がそれに触れることを想定した玩具 (たとえば玩具の笛、ノベルティ商品としての玩具の模造の歯)。膨張式玩具は、膨らませたあとで人が口を動かす必要がなければ、それは口を動かして使用する玩具とはみなさない。

### 3.7 口で使用 (する玩具) (B.5 参照)

なめる、吸う、かむ (動作により使用する玩具)。

### 3.8 紙

<sup>1</sup> 命令 M/229 では、特にフタル酸エステル系可塑剤をその対象範囲から除外している。

紙または板紙として売買される単位面積あたりの最大量が 400 g/m<sup>2</sup> の素材。

### 3.9 高分子物質

プラスチック、合成ゴム、天然ゴム、シリコンポリマーで構成されたもの、その他の天然高分子物質は除く。

### 3.10 樹脂接着木材

木材を主素材とするもの。例えば、合板、削片板、チップボード、中密度繊維板 (MDF)。

### 3.11 試料

分析のために調製した実験用サンプルの一部

### 3.12 繊維

織物、編まれた布、不織布繊維素材 (たとえばフェルトなど)

### 3.13 玩具の素材

玩具ならびに玩具部品を作るための素材。

## 4 要求事項 (B.6 参照)

表 1 の 1 列と 2 列に記載の玩具、玩具部品ならびに玩具の素材を本文書の条項 5 と表 1 の 3 列から 12 列に記載の条項に従ってサンプリングおよび分析を行う。

特定玩具、玩具部品および玩具の素材について、表 1 で関連する条項に初回試験方法が指定されている場合、玩具の素材における関連する有機化合物の初回試験の分析を行うのみで prEN 71-9 に適合していることを示すことができる。初回試験方法は prEN 71-9 の要求事項に適合していないことを示すのに使用してはならない。

## 5 サンプル調製

実験用サンプルからの試料は、その玩具素材を代表するものとする。その試料は玩具の接触可能な部分からのみ選ぶものとする。

## 6 移行—サンプリングと抽出

### 6.1 擬似溶媒 (B.7 参照)

分析用の脱イオン水。

### 6.2 分析器具

#### 6.2.1 ステンレスピンセット

#### 6.2.2 抽出びん

底が平らな、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) セプタム付きスクリュウキャップ約 250 ml 容のもの。

注記：抽出びんの要求を満たしているのは、下記に示すサイズのものである。<sup>2</sup>

外部直径：70 mm、びん全体の高さ：138 mm、

びんの底から首の部分までの高さ：75 mm、びんの首の内部の開口部：30 mm

各試験機関は、使用する容器やふたが検査対象の物質に影響を与えない、および吸着しないことを証明しなければいけない。ガラス製品、ならびにパイアルやびんのシーリングは清潔で、傷がついてない欠陥のないものでなければならない。

#### 6.2.3 ガラスびんの回転装置

抽出びんを固定でき、一定のスピードで回転することができるもの。回転軸の中心から実験用フラスコの中心までの距離はおおよそ 150 mm であるものとする。

<sup>2</sup> 入手可能な納入業者はショット・デュラン社である。同社製品のフラスコのカタログナンバー：2180136。ねじキャップのカタログナンバー：2924028。

表 1-適用されるサンプリングおよび適用条項

	各種の玩具および玩具部品	玩具の素材	要求事項									
			難燃剤	着色剤	第一級芳香族アミン	モノマー(移行)	溶剤(移行)	溶剤(吸入)	防腐剤(木材)	防腐剤	可塑剤	
1	三才未満の幼児が口にすることを想定した玩具	ポリマー	手順どおり	初回試験方法	最終試験方法	手順どおり	6	6	手順どおり	最終試験方法	手順どおり	6
2	三才未満の幼児が手に持って遊ぶことを想定した玩具または接触可能な玩具部品で、その質量が150 g以下のもの	ポリマー				手順どおり	6	6				6
3		木材	初回試験方法	8.3.1&8.3.2					8.3.3			
4		紙		8.4.1&8.4.2								
5		繊維	8.1.1	8.1.2	8.1.3&8.1.4							
6	三才未満の幼児が使うことを想定した玩具および玩具の接触可能な部品	革		8.2.1&8.2.2							8.2.3	
7	口を動かして使う玩具のマウスピース部分	ポリマー				6	6					6
8		木材		8.3.1&8.3.2					8.3.3			
9		紙		8.4.1&8.4.2								
10	膨らませた時の表面積が0.5 m <sup>2</sup> を超える膨張式玩具	ポリマー							7.1	7.2		





### 6.3 サンプリング

実験用サンプルの表面積がおよそ 10 cm<sup>2</sup> 未満である場合、サンプルを切断せずに試験すること。

それ以外の場合、実験用サンプルのなかで最も適切な部分を選ぶ。試料 (10±1) cm<sup>2</sup> は、接触しない部分や内面部分が最小となるようにすること。可能であれば試料は実験用サンプルの薄い部分を選ぶ。切り口が少なくなるように、適した切断器具を用い、表面積が (10±1) cm<sup>2</sup> の円形板か、もしくは他の形をしたものを採取する。採取したものの厚さが 1 mm を超える場合、その厚さも試料の概算表面積に加算すること。試料の切断片は見た目にも滑らかであることが望ましい。

実験用サンプルの切断作業が原因で現実離れした結果となった場合、実験用サンプルに比例した抽出用液および器具を使用して切断していない玩具、あるいは玩具部品全体で試験を行う。ただし、10 cm<sup>2</sup> 未満のサンプルは、100 ml の擬似溶媒を使用して抽出するものとする (B.8 参照)。

試料の切断面の小片は取り除くこと。

試料が薄く、分析用抽出びんの内側に付着する可能性が高い場合、分析用試料に小さな穴をあけ、それに小さな金属物を装着させる；ペーパークリップが適している。

### 6.4 抽出 (B.8 参照)

試料をピンセットで抽出びんに入れる。(20±2)°C の擬似溶媒 100 ml (6.1) を加える。抽出びんにふたをし、回転装置に固定する。(60±5) r/min で (60±5) 分間回転させる。

ガラスウールでびんの中の抽出液をろ過する。

prEN 71-11 に定めた適切な分析法を用いて抽出液を分析する。

## 7 吸入—サンプリングと抽出

### 7.1 溶剤に関する初回試験方法

prEN 71-11:2003 の A.1.5.1 を参照。

### 7.2 溶剤に関する最終試験方法

prEN 71-11:2003 の A.2.4.6 を参照。

## 8 特殊なサンプリングと抽出の手順

### 8.1 繊維—難燃性、着色剤および芳香族第一級アミン

#### 8.1.1 難燃性

実験用サンプルを調べ、繊維部分の有無と接触の可能性および接触可能面積が 10 cm<sup>2</sup> もしくはそれ以上であるかを判定する。

試料は玩具表面の接触可能面積が 10 cm<sup>2</sup> を超える繊維部分から採取すること。その素材に適した刃物を用いて実験用サンプルから採取する。各試料の一边が 3 mm を超えないように切り取ること。切り取ったそれぞれの試料は適当な容器に別々に保管する。

PTFE シーリングされたスクリューキャップ付きの 20 ml 容のガラスびんの中に試料約 0.5 g を 1 mg 単位で量り採る。アセトニトリル 5 ml を加え、ガラスびんを超音波槽に入れ、40°C で 60 分間放置する。その抽出液をろ過し、クリンプバイアルに移し、密封する。

抽出液の分析は prEN 71-11:2003 の 5.2 に従うこと。

#### 8.1.2 着色剤および芳香族第一級アミンの初回試験方法

付録 A に規定された本試験は、EN ISO 105-E04 に基づいており、玩具の繊維素材から着色剤が口や粘膜もしくは皮膚に移行するかを評価するものである。付録 A に記載の手順に従って試験した際、繊維の色落ちが見られた場合、それらは着色剤の最終試験方法 (8.1.3)、ならびに芳香族第一級アミンの最終試験方法 (8.1.4) で試験するものとする。

#### 8.1.3 着色剤の最終試験方法

実験用サンプルを調べ、繊維部分の有無と接触の可能性および接触可能面積が 10 cm<sup>2</sup> もしくはそれ以上であるかを判定する。同じ繊維素材でも色の異なるものは、別々に取り扱う必要がある。

試料は玩具表面の接触可能面積が 10 cm<sup>2</sup> を超える繊維部分から採取すること。ただし、織

維の初回試験方法 (8.1.2) において、試験布の着色した部分の面積が  $1\text{ cm}^2$  を超える場合は試験しなければならない。

試料はその素材に適した刃物を用いて実験用サンプルから採取する。各試料の一辺が  $3\text{ mm}$  を超えないように切り取る。切り取った各試料は適当な容器に別々に保管する。

PTFE シーリングされたスクリュージャップ付きの  $40\text{ ml}$  容のガラスびんの中に試料約  $0.5\text{ g}$  を  $1\text{ mg}$  単位で量り採る。エタノールを  $10\text{ ml}$  加え、ガラスびんを超音波槽に入れ、 $15$  分間放置する。その抽出液を試験管に移し、空気もしくは窒素気流下で溶液を留去し、約  $1\text{ ml}$  まで濃縮する。抽出物をろ過して  $2\text{ ml}$  容クリンバイアルに移し、密封する。

抽出物の分析は prEN71-11:2003 の 5.3 に従うこと。

#### 8.1.4 芳香族第一級アミンの最終試験方法

8.1.3 で詳述したのと同じ方法で実験用サンプルから試料を採取すること。

$50\text{ ml}$  容のポリプロピレン製試験管に試料約  $1.0\text{ g}$  を  $1\text{ mg}$  単位で量り採る。水を  $15\text{ ml}$  加え (6.1)、ボルテックスミキサーで  $30$  秒間かくはんする。

$2,000\text{ g}$  で  $15$  分間遠心分離し、その上澄み液は多孔質珪藻土カラム<sup>3</sup> に注ぎ入れ、 $20$  分間放置し吸着させる。

珪藻土は *tert*-ブチルメチルエーテル  $2\times 40\text{ ml}$  で抽出し、その溶出液を  $100\text{ ml}$  容の丸底フラスコに入れて合わせ、ロータリーエバポレーターを用いて  $50^\circ\text{C}$  で約  $5\text{ ml}$  まで濃縮させる。

そのエーテル抽出液を目盛り付き  $10\text{ ml}$  の試験管に移し、室温での少量の窒素気流下で注意深く  $1\text{ ml}$  まで溶媒を留去する。濃縮した抽出液は  $2\text{ ml}$  容クリンバイアルに移し、密封する。

注記 1：エーテル抽出液を濃縮する際、乾固させてしまうとアミンの回収率に影響するので、乾固させてはいけない。

注記 2：アミン回収率は、アミンを塩酸塩とすることで改善されることがある。

抽出物の分析は prEN71-11:2003 の 5.4 に従うこと。

## 8.2 革—着色剤、芳香族第一級アミンおよび防腐剤 8.2.1 着色剤

実験用サンプルを調べ、革部分の有無と接触の可能性および接触可能面積が  $10\text{ cm}^2$  もしくはそれ以上であるかを判定する。同じ革素材でも色の異なるものは、別々に取り扱う必要がある。

試料は玩具表面の接触可能面積が  $10\text{ cm}^2$  を超える革部分から採取すること。試料は、その素材に適した刃物を用いて実験用サンプルから採取する。各試料の一辺が  $3\text{ mm}$  を超えないように切り取る。切り取った各試料は適当な容器に別々に保管する。

PTFE シーリングされたスクリュージャップ付きの  $40\text{ ml}$  容のガラスびんの中に試料約  $0.5\text{ g}$  を  $1\text{ mg}$  単位で量り取る。エタノールを  $10\text{ ml}$  加え、ガラスびんを超音波槽に入れ、 $15$  分間放置する。その抽出液を試験管に移し、空気気流下で溶液を留去し、約  $1\text{ ml}$  まで濃縮する。抽出物をろ過して、 $2\text{ ml}$  容クリンバイアルに移し、密封する。

抽出物の分析は、prEN71-11:2003 の 5.3 に従うこと。

注記：革のサンプルは色落ちすることを前提としているので初回試験は行わない。

#### 8.2.2 芳香族第一級アミン

8.2.1 で詳述したのと同じ方法で実験用サンプルから試料を採取すること。

以下 8.1.4 と同じ

#### 8.2.3 防腐剤

8.2.1 で詳述したのと同じ方法で実験用サンプルから試料を採取すること。

$50\text{ ml}$  容のポリプロピレン製試験管に試料約  $1.0\text{ g}$  を  $1\text{ mg}$  単位で量り採る。水を  $15\text{ ml}$  加え (6.1) ボルテックスミキサーで  $30$  秒間かくはんする。抽出液は適当な容器に入れる。

その抽出液は、prEN 71-11:2003 の 5.7、prEN 71-11:2003 の 5.5.2 のフェノール分析法および EU 指令の化粧品中の遊離ホルムアルデヒドの定性・定量に関する分析法に従って分析する

注記：委員会指令 90/207/EEC 参照。

<sup>3</sup> SPE カラムクロマポンド XTR、 $70\text{ ml}$ 、 $14.5\text{ g}$  が適した製品である。

### 8.3 木材－着色剤、芳香族第一級アミンおよび木材防腐剤

#### 8.3.1 着色剤

木製玩具および木製玩具部品の厚さが1 cm未満の場合、試料は一辺が3 mmを超えないように、接触可能な表面全体を代表する木材部分から採取すること。少なくとも5 gの試料を採取し、適当な容器に保管する。木製玩具および木製玩具部品の厚さが1 cmを超える場合、適当なドリル用いて約1 cmの深さまで穴をあける。あけた穴が接触可能な面に均一に配置されているようにする。穴をあけてできた削りくずを少なくとも5 g集めて試料とし、適当な容器に保管する。以下8.1.3と同じ

#### 8.3.2 芳香族第一級アミン

8.3.1で詳述したのと同じ方法で実験用サンプルから試料を採取すること。以下8.1.4と同じ

#### 8.3.3 木材防腐剤

8.3.1で詳述したのと同じ方法で実験用サンプルから試料を採取すること。

50 ml容のガラス栓付き三角フラスコに試料約2.5 gを1 mg単位で量り採る。慎重に混ぜ合わせたエタノールと氷酢酸混液(9:1)25 mlを加え、栓をして1時間超音波槽内に放置する。フラスコを室温まで冷却し、溶液をろ過して適当な容器に保存する。

抽出液の分析はprEN71-11:2003の5.6に従うこと。

### 8.4 紙－着色剤および第一級芳香剤アミン

#### 8.4.1 着色剤

実験用サンプルを調べ、紙部分の有無と接触の可能性および接触可能面積が10 cm<sup>2</sup>もしくはそれ以上であるかを判定する。同じ紙素材でも色の異なるものは別々に取り扱う必要がある。試料は玩具表面の接触可能面積が10 cm<sup>2</sup>を超える紙部分から採取すること。試料は、その素材に適した刃物を用いて実験用サンプルから採取する。各試料の一辺が3 mmを超えないように切り取ること。切り取った各試料は適当な容器に別々に保管する。以下8.1.3と同じ

#### 8.4.2 第一級芳香剤アミン

8.4.1で詳述したのと同じ方法で実験用サンプルから試料を採取すること。以下8.1.4と同じ

### 8.5 水溶性液体－難燃剤、芳香族第一級アミンおよび防腐剤

#### 8.5.1 着色剤

実験用サンプルから液体を採取し、そこから採取した試料が実験用サンプル全体の代表となることを確認すること。着色した液体で色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

色の彩度に左右されるので、PTFEシーリングされたスクリューキャップ付きの40 ml容のガラスびんの中に試料を0.1 gから0.5 gまで1 mg単位で量り取る。エタノールを10 ml加え、ガラスびんを超音波槽に入れ、15分間放置する。その抽出液を試験管に移し、空気気流下で溶液を留去し、約1 mlまで濃縮する。抽出物をろ過して、2 ml容クリンプバイアルに移し、密封する。

注：非粘性のかすかに色のついた液体ではこの手順を省略できる。この場合、試料は直接prEN 71-11:2003の5.3に従って分析する。

抽出液の分析はprEN 71-11:2003の5.3に従うこと。

#### 8.5.2 芳香族第一級アミン

実験用サンプルから液体を採取し、そこから採取した試料が実験用サンプル全体の代表となることを確認すること。着色した液体で色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

以下8.1.4と同じ

#### 8.5.3 防腐剤

実験用サンプルから液体を採取し、そこから採取した試料が実験用サンプル全体の代表となることを確認すること。着色した液体で色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

以下8.2.3と同じ

### 8.6 線や図を描くことを目的とする固形の玩具素材－着色剤および芳香族第一級アミン

#### 8.6.1 着色剤

線や図を描くことを目的とする固形の玩具素材を実験用サンプルから採取する。素材を細

かく分け、適切な容器に保管する。色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

以下 8.2.1 と同じ

#### 8.6.2 芳香族第一級アミン

線や図を描くことを目的とする固形の玩具素材を実験用サンプルから採取する。素材を細かく分け、適切な容器に保管する。色の異なるものは別々に取り扱うものとする。

以下 8.1.4 と同じ

### 8.7 模型製作用粘土、遊戯用粘土、その他類似品－着色剤、芳香族第一級アミンおよび防腐剤

#### 8.7.1 着色剤

模型製作用粘土、遊戯用粘土または類似の素材を実験用サンプルから採取する。試料を均質化し、適切な容器に保管する。色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

以下 8.2.1 と同じ

#### 8.7.2 芳香族第一級アミン

模型製作用粘土、遊戯用粘土または類似の素材を実験用サンプルから採取する。試料を均質化し、適切な容器に保管する。色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

以下 8.1.4 と同じ

#### 8.7.3 防腐剤

模型製作用粘土、遊戯用粘土または類似の素材を実験用サンプルから採取する。試料を均質化し、適切な容器に保管する。色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

50ml 容のポリプロピレン製試験管に試料約 5.0 g を 1 mg 単位で量り採る。水を 15 ml 加え (6.1) ボルテックスミキサーで 30 秒間かくはんする。抽出液は適切な容器に入れる

その試験管を 2,000 g で 15 分間遠心分離機にかける。その抽出液は、prEN 71-11:2003 の 5.7、prEN 71-11:2003 の 5.5.2 のフェノール分析法に従って分析する；また EU 指令に関連するその分析法は、化粧製品内の遊離ホルムアルデヒドを定性・定量するための分析法である。

注記：委員会指令 90/207/EEC 参照。

### 8.8 風船作製用の化合物－着色剤および芳香族第一級アミン

#### 8.8.1 着色剤

風船作製用の化合物を実験用サンプルから採取する。試料を均質化し、適切な容器に保管する。色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

以下 8.2.1 と同じ

#### 8.8.2 芳香族第一級アミン

風船作製用の化合物を実験用サンプルから採取する。試料を均質化し、適切な容器に保管する。色の異なるものは、別々に取り扱うものとする。

以下 8.1.4 と同じ

### 8.9 接着剤付き模造刺青－着色剤、芳香族第一級アミンおよび防腐剤

#### 8.9.1 着色剤

実験用サンプルを調べし、模造刺青の着色部分を確認する。

模造刺青からの試料の採取は、色ごとに行う。各試料の一辺が 3 mm を超えないように切り取ること。切り取った各試料は適切な容器に別々に保管する。

以下 8.2.1 と同じ

#### 8.9.2 芳香族第一級アミン

8.9.1 で詳述したのと同じ方法で実験用サンプルから試料を採取すること。

以下 8.1.4 と同じ

#### 8.9.3 防腐剤

8.9.1 で詳述したのと同じ方法で実験用サンプルから試料を採取すること。

以下 8.2.3 と同じ

付録 A (規範)  
着色剤および芳香族第一級アミンの初回試験方法

**A.1 原理**

試験繊維と多繊維交織布 (multifibre fabric) を重ねて、酸性またはアルカリ性の汗で濡らす。試料を二枚の亚克力板で挟み、(37±2)°Cで4時間規定された圧力下に置く。その後、試験布を空気で乾燥させ、色移りを評価する。

**A.2 試験器具および試薬**

**A.2.1 試験装置**

ステンレス鋼フレームで構成されたパースピロメーター (perspirometer) で、質量約 5 kg のおもりを内蔵し、底面が 60 mm×155 mm のものがちょうどよい。つまり 60 mm×115 mm×1.5 mm の2枚の亚克力板の間に挟んだ 40 mm×100 mm の試験片に 12.5 kPa の圧力を加えることができるからである。この試験装置は試験中にそのおもりが外れたとしても、12.5 kPa の圧力が保たれるように設計されていなければならない。

**A.2.2 オープン**

(37±2)°Cの温度を維持することが可能な非循環タイプ。

**A.2.3 試験溶液 1**

L-Histidine monohydrochloride monohydrate	0.5 g
Sodium chloride	5.0 g
Disodium hydrogen orthophosphate dehydrate	2.5 g

脱イオン水もしくは同等の水で 1,000 ml とし、0.1 mol/l の水酸化ナトリウム溶液で pH を 8.0±0.1 に調整する。

**A.2.4 試験溶液 2**

L-Histidine monohydrochloride monohydrate	0.5 g
Sodium chloride	5.0 g
Sodium dihydrogen orthophosphate dehydrate	2.2 g

脱イオン水もしくは同等の水で 1,000 ml とし、0.1 mol/l の水酸化ナトリウム溶液で pH を 5.5±0.1 に調整する。

**A.2.5 試験布 (Adjacent fabric) (接触させる布)**

ISO 105-F10 に適合した多繊維交織試験布 DW タイプ。この繊維片は以下の素材で構成されている。酢酸セルロース、綿、ポリアミド、ポリエステル、亚克力、ウール。

**A.3 手順**

色ごとにそれぞれ別のサンプルとして取り扱うこと。

実験用サンプルを調べ、繊維部分の有無と接触の可能性を判定する。

接触可能な繊維部分から試料 40 mm×100 mm を採取する。実験用サンプルからこのサイズが採取できない場合、試験布を試料で覆うため各部分に合うように試料を切断する。

注記: 実験用サンプルを代表する試料で試験布 (の表面) を覆うことを目的としている。

接触可能な部分から試験片を二つ採取し、各試験溶液に対して一片ずつ用いる。

短い方の端の一つに沿って未処理の綿と縫って複合試料を作り、試験布 (A.2.5) と試料を固定する。

その複合試料 2 種類を試験溶液に 30 分間、一つは A.2.3 に定めた試験溶液 1 に、またもう一つは A.2.4 に定めた試験溶液 2 に入れる。試験溶液がその複合試料にしみ込んでいることを確認する。30 分後、複合試料を取り出し、余分な溶液を 2 本のガラス棒の補助器具を使って試料から取り除く。

2 枚の亚克力板に挟んだ複合試料を予め加熱しておいた試験装置に入れ、12.5 kPa の圧力を加える。その試験装置を (37±2)°C のオープン (A.2.2) の中に入れ 4 時間放置する。各試験溶液は個々の試験装置で調製する。

4 時間後、各複合サンプルを取り出し、中をあけて空気で乾燥させる。

多繊維交織試験布が着色していないかどうかを検査する。

**A.4 評価**

着色変化が認められないまたは多繊維交織試験布の着色が ISO 105-A03 で記載された無彩色スケールの 3 から 4 未満の場合、繊維サンプルは色落ちしないと判断される。

## 付録 B (参考) 理論的解釈

### B.1 範囲

子供たちが玩具に含まれる有機化合物に暴露する危険性を考慮する時、あらゆる接触経路が潜在的に存在すると考えられる。たとえば口での接触、経口吸入、皮膚接触、目の接触、吸入、粘膜接触などである。

それらの接触経路は、欧州委員会が CEN に提示した命令 (M/229) の内容と一致した。

監視当局、ならびに産業界に対して管理基準を設けるために各接触経路を十分に考慮し、それに関連する暴露、分析に関する問題、および毒性の重要性に優先順位をつけた。

### B.2 接触可能 (3.1 参照)

玩具部品の内部の有機化合物は接触する可能性がないため、毒性には関係しない。従って、本定義ではこの部分を prEN 71-9 の特定要求事項から除外する。

### B.3 初回試験方法 (3.3 参照)

本文書内で規定されている分析法は、prEN 71-9 に適合していることを示すために立案されており、固有の分析法ではないので、個々の有機化合物の定量は行わず、不適合であることを示すために用いることはできない。

### B.4 実験用サンプル (3.5 参照)

実験用サンプルとなるのは玩具 1 個である。prEN 71-9 中で定めた限度値と本文書におけるサンプリング手順は、玩具の素材特有の量に基づいて子供への暴露から算出している。その限度値は 2 個以上の複数の玩具から素材を集めて作られた実験サンプルには適用されない。

### B.5 口で使用 (する玩具) (3.7 参照)

prEN71-9 において定めた限度値は、長時間にわたってなめる、しゃぶる、かむなど、かなりの時間口に入ることを想定し、これに基づいて算出されたものである。その対象例は、歯がため、ガラガラ、その他の幼児用の手で持つやわらかいプラスチック玩具である。

### B.6 要求事項 (条項 4 参照)

表 1 は prEN 71-9 に適合しているか適合していないかを判定するために、本文書のどの条項に従わなければならないかを規定している。つまり、玩具の素材ごとの手順で調製および抽出を行わなければならない。

初回試験方法はいくつかのケースで規定されているが、それは特定の有機化合物もしくは有機化合物グループが最大限度値と比べて明らかに存在しないことを証明するように設定されている。なぜなら着色剤および芳香族第一級アミンの初回試験方法は固有のものではなく、個々の有機化合物は定量できず、また溶液およびモノマーの吸入に関連する初回試験方法は現実の暴露量を示していることにはならないので、規定に適合していないことを判定するために用いることはできない。

### B.7 擬似溶媒 (6.1 参照)

有機化合物に関する分析試験で溶出試験において水は一般に用いられる他の擬似溶媒に比べて何よりも良いということが判明した。水への溶出はあらゆる接触経路適応する (ただし、吸入は除く)。これに基づき、溶出擬似溶媒として吸入以外のすべての接触経路の推定に同じ水のみを使用することに決定した。

### B.8 抽出 (6.4 参照)

この全体抽出法は、玩具から唾液の擬似溶媒に移行したフタル酸ジイソノニルに関する分析法を検証する毒性、環境毒性および環境 (CSTEE) に関する EC 科学技術委員会の意見書に対処するため、フタル酸エステル系可塑剤の抽出に有効な手順を基にしている。サンプルサイズ 10 cm<sup>2</sup> は、幼児が簡単に口に入れることのできる玩具の最大面積として選択された。子供が出す唾液の量は、口の中に入れられる玩具のサイズに比例してはいないので 10 cm<sup>2</sup> より小さいものを試験する場合、擬似溶媒の量を減らすことは認められない。

### B.9 分析法

prEN 71-9 の要求事項に違反する玩具の評価に用いる分析法の大部分は、prEN 71-11 に明記されている。これらの分析法は、本文書に定めたサンプル調製と抽出条件を連結して用いられる。また、それは実際の暴露条件に近くなるように、もしくは同等の結果が得られるよう

に設定されている。

いくつかのケースにおいて、初回試験方法では特定の有機化合物もしくは有機化合物グループがその最大限度値と比べて明らかに少ない量しか存在しないことを示すように設定されている。

いくつかの本文書に記載の分析法は、prEN 71-9 において限度値が定められていない有機化合物も定量することができる。prEN 71-9 の今後の改訂版において、それらの有機化合物の限度値を取り入れるかもしれない。本分析法はそのことを念頭において開発されたものである。

#### 付録 ZA (参考) EU 指令の重要な要求事項やその他の規定を取り扱う本ヨーロッパ規格の条項

本ヨーロッパ規格は、欧州委員会および欧州自由貿易連合により CEN に提出された命令に基づいて作成されており、また EU 指令 88/378/EEC の重要な要求事項に対応するものである。

警告：その他の要求事項および他の EU 指令は、本規格の範囲内に入る製品に適用することができる。

表 ZA.1 に詳述するとおり、本規格の下記の条項は、EU 指令 88/378/EEC の要求事項に対応するものであると考えられる。

EU 指令に関連の具体的で必要不可欠な要求事項および EFTA (欧州自由貿易連合地域) 関連規則に従うための一つの手段が本規格を遵守することである。

表 ZA.1-ヨーロッパ規格と EU 指令 88/378/EEC との関係

指令 88/378/EEC の要求事項	本規格に該当する要求事項
ANNEX II .3.1 Chemical properties	Clause 4
ANNEX II .3.3 Chemical properties	Clause 4

#### 参考文献

- [1] EN ISO 105-E04, Textiles – Tests for colour fastness – Part E04 : Colour fastness to perspiration(ISO 105-E04 : 1994)
- [2] Council Directive 82/711/EEC of 18 October 1982 laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [Official Journal of the European Communities, No. L 108, 28.4 1990]
- [3] Commission Directive 90/207/EEC of 4 April 1990 amending the Second Directive 82/434/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products : Identification of free formaldehyde [Official Journal of the European Communities, No. L 108, 28.4. 1990]
- [4] Council Directive of 3 May 1988 on the approximation of the laws of the Member States concerning the safety of toys [Official Journal of the European Communities, No. L 187, 16.7. 1988]
- [5] Standard Operating Protocol for Determination of release of di-isononyl phthalate (DINP) in saliva stimulant from toys and childcare articles, EC report : 2001 EUR 19899 EN
- [6] Validation of methodologies for the release of di-isononyl phthalate (DINP) in saliva stimulant from toys, JRC report 2001 EUR 19826 EN
- [7] CSTE Opinion on the report : Validation of methodologies for the release of di-isononyl phthalate (DINP) in saliva stimulant from toys, CSTE opinion 2007 (2001) expressed at the 25<sup>th</sup> CSTE plenary meeting, Brussels, 20 July 2001
- [8] Final report of the work of CEN/TC 52/TG 2 – Method development, Contract BC/CEN/97/29.3.1, May 2003, document CEN/TC 52 N 865 Rev 2

EN 71-11 玩具の安全性 - Part 11 : 有機化合物 - 分析法

序文	5.4.5 分析法 5 固相抽出-ガスクロマトグラフィー-質量分析計 (SPE-GC-MSD)
はじめに	
1 範囲	5.5 木材防腐剤
2 引用規格	5.5.1 原理
3 用語と定義	5.5.2 標準品、試薬および溶媒
4 環境、健康および危険予防	5.5.3 標準溶液
5 分析法	5.5.4 分析機器
5.1 難燃性	5.5.5 分析手順
5.1.1 原理	5.5.6 濃度の計算
5.1.2 標準品、試薬および溶媒	5.5.7 検証および精度
5.1.3 分析機器	5.6 防腐剤
5.1.4 分析手順	5.6.1 原理
5.1.5 定量	5.6.2 標準品、試薬および溶媒
5.1.6 定性	5.6.3 標準溶液
5.1.7 濃度の計算	5.6.4 分析機器
5.1.8 検証および精度	5.6.5 分析手順
5.2 着色剤	5.6.6 濃度の計算
5.2.1 原理	5.6.7 検証および精度
5.2.2 標準品、試薬および溶媒	5.7 可塑剤
5.2.3 標準溶液	5.7.1 原理
5.2.4 分析機器	5.7.2 標準品、試薬および溶媒
5.2.5 分析手順	5.7.3 標準溶液
5.2.6 定性	5.7.4 分析機器
5.2.7 濃度の計算	5.7.5 分析手順
5.2.8 検証および精度	5.7.6 濃度の計算
5.2.9 追加情報	5.7.7 検証および精度
5.3 芳香族第一級アミン	
5.3.1 原理	付録 A(参考) 揮発性モノマーおよび溶剤の分析法
5.3.2 標準品、試薬および溶媒	A.1 静的ヘッドスペース-GC/MS 法
5.3.3 分析機器	A.1.1 原理
5.3.4 分析手順	A.1.2 試薬
5.3.5 濃度の計算	A.1.3 標準溶液
5.3.6 検証および精度	A.1.4 分析機器
5.3.7 追加情報	A.1.5 分析手順
5.4 モノマーおよび溶剤	A.1.6 濃度の計算
5.4.1 分析法 1 高速液体クロマトグラフィー (HPLC 1)	A.1.7 検証および精度
5.4.2 分析法 2 高速液体クロマトグラフィー (HPLC 2)	A.2 熱脱着-GC/MS 法
5.4.3 分析法 3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフィー-電子捕獲検出器 (HS-GC-ECD)	A.2.1 原理
5.4.4 分析法 4 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフィー-質量分析計 (HS-GC-MSD)	A.2.2 試薬
	A.2.3 分析機器
	A.2.4 分析手順
	A.2.5 濃度の計算
	A.2.6 検証および精度



## 序文

本文書 (prEN 71-11:2003) は、玩具の安全性技術委員会 (CEN/TC 52) が作成したものであり、同委員会の事務局は DS に所属している。

本文書は現在、CEN の審査のために提出済みである。

本文書は、欧州委員会および欧州自由貿易連合により、CEN に出された命令に基づいて作成されており、またこれは EU 指令が求める必要な要求事項に対応している。

本文書に欠くことのできない EU 指令との関係については、付録 ZA の参考資料を参照のこと。

本文書は、玩具の安全性に関するヨーロッパ規格の Part 11 を構成する。

本 Part は、Part 9 ならびに Part 10 と関連付けて読むことが望ましい。

本文書には二つの付録が添付されている。

- 付録 A (参考) 揮発性モノマーおよび溶剤の分析法
- 付録 ZA (参考) EU 指令の重要な要求事項やその他の規定を取り扱う本ヨーロッパ規格条項

## はじめに (EN 71-10 と同じ部分は省略)

本規格は EN 71-10 のサンプリング手順によって調製された玩具および玩具の素材からの抽出液が、EN 71-9 で指定した化学物質の要求事項に従っているかどうかを評価する分析法を定めるものである。

分析法に関する本 Part は玩具に含まれている特定の有機化合物に対する要求事項を記載している prEN 71-9 と、サンプル調製および抽出手順を解説している prEN 71-10 と関連付けて読むことが望ましい。

本規格は科学諮問委員会の毒物学部門が 1992 年に発行した意見書 (EUR 13976) を考慮に入れて作成されている。同委員会はその意見書で、玩具および玩具の素材に使われている有機化合物の中の一定のグループに特に注意を払う必要があることを勧告している。そのため本規格の原案作成に際し、CEN/TC 52 は下記グループの中で有機化学物質に分類することができるものをその対象として考察した。

溶剤、防腐剤、可塑剤、難燃剤、モノマー、殺虫剤、加工助剤、着色剤

## 1 範囲

玩具の安全性に関するヨーロッパ規格 EN 71 の本 Part 11 は、EN 71-10 のサンプリング手順によって調製された玩具および玩具素材からの抽出液について、EN 71-9 で規定した化学物質の要求事項に適合しているかどうかを評価する分析法を定めるものである。

本規格は下記の有機化合物グループの定性および定量のための分析法を定めるものである。

難燃剤、着色剤、芳香族第一級アミン、不揮発性モノマーおよび溶剤、揮発性モノマーおよび溶剤、木材防腐剤、防腐剤、可塑剤

## 2 引用規格

本ヨーロッパ規格は、他の刊行物からの日付付きの参考文書または日付なしの参考文書による規定を含んでいる。この引用規格を本文の該当する箇所に引用する。刊行物のリストを以下に示す。日付付き参考文書の場合は、その日付の版のみが適用される。日付なしの参考文書の場合は、その最新版 (および改訂版) が適用される。

EN 71-9 *Safety of toys - Part 9 : Organic chemical compounds - Requirement*

EN 71-10 *Safety of toys - Part 10 : Organic chemical compounds – Sample preparation and extraction*

## 3 用語と定義

本文書の目的のために、以下の用語と定義を適用する。

### 3.1 玩具の素材

玩具および玩具部品を作るための素材。

#### 4 環境, 健康および危険予防

本規格を作成する際、分析法の使用が原因で生じる環境影響を最小化することに考慮した。  
本規格で規定した分析法の安全で正しい素材の取り扱いが使用者の責任となる。

- 物質安全性データシートおよび他の勧告などの個々の細目については製造業者に相談する。
- 実験区域においてはすべて保護眼鏡と上着を着用すること。
- 有毒物質またはヒトへの発がん性物質を含む物質については注意すること。
- 有機溶媒による溶液の調製時には、有毒ガス排出装置付き実験容器を使用するものとする。
- 溶媒は環境要求事項に従って処理するものとする。

#### 5 分析法

注記：すべての化学物質は、分析用のものであることが望ましいが、入手できない場合は、最高グレードのものを使用する。水は2回蒸留したものか、もしくは分析に関連する物質を含まない同等の品質であるもの。

##### 5.1 難燃剤

###### 5.1.1 原理

難燃剤を抽出し、液体クロマトグラフィー-UV/mass スペクトル (LC-DAD-MS) によって分析する。定量は外部標準法で行う。

###### 5.1.2 標準品、試薬および溶媒

###### 5.1.2.1 標準品

5.1.2.1.1 Pentabromodiphenyl oxide, technical isomer mix, CAS No.32534-81-9

5.1.2.1.2 Octabromodiphenyl oxide, technical isomer mix, CAS No.32536-52-0

5.1.2.1.3 Tri-*o*-cresyl phosphate, 98%, CAS No.78-30-8

5.1.2.1.4 Tris(2-chloroethyl)phosphate, 99.5%, CAS No.115-96-8

###### 5.1.2.2 試薬および溶媒

5.1.2.2.1 アセトニトリル

5.1.2.2.2 ジクロロメタン

5.1.2.2.3 酢酸アンモニウム

5.1.2.2.4 移動相 A: 酢酸アンモニウム, 10 mmol, 酢酸で pH 3.6 に調整。

5.1.2.2.5 移動相 B: アセトニトリル

###### 5.1.3 分析機器

DAD および MS 検出器付き液体クロマトグラフィー

Column: Zorbax Eclipse XDB C18 (3.5 $\mu$ m) 2.1 mm $\times$ 150 mm、もしくは相当の製品。

Guard column: C18 (ODS octadecyl) 4 mm $\times$ 2.0 mm guard, Phenomenex、もしくは相当の製品。

Mobile phase A: 10 mmol ammonium acetate, pH 3.6

Mobile phase B: acetonitrile

Injection volume: 5  $\mu$ l                      Run time: 30 min

Flow: 0.3 ml/min                          DAD mode: 240 nm  $\pm$  20 nm

DAD range: 200-800 nm                  Nebulizer: 30 psig

Dry gas: 10 l/min                          MS range: 110-500 *m/z*

MS mode: scan positive                  Ionisation: ESI+

Fragmentor: 80 V                          Gradient: 表 1 参照

表 1 LC グラジエント条件

Time (min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)
------------	--------------------	--------------------

0	60	40
7	40	60
17	2	98
35	2	98

## 5.1.4 分析手順

### 5.1.4.1 検量線標準液

分析対象物 (5.1.2.1) をアセトニトリルで1.0、2.0、4.0、8.0 µg/ml の濃度に調製する。

### 5.1.5 定量

5.1.3.1 に記載の条件で液体クロマトグラフィーによる定量を行う。検量線標準液 (5.1.4.1) と EN 71-10 (2004 年) の 8.1.1.3 の分析手順で得られた抽出液を注入する。

### 5.1.6 定性

陽性の判定にはピークの一貫率が少なくとも 85%以上必要である。

### 5.1.7 濃度の計算

抽出液中の分析対象物の濃度は標準品の検量線から定量する。

### 5.1.8 検証および精度

表2 検証および精度

化合物	検出限界 (µg/ml)	規制限度値 (action limit) (mg/kg)	RSD (level : 5 µg/ml) 標準溶液 (50 mg/kg 相当)
Pentabromodiphenyl oxide (total of 3 isomers)	0.6	50	2.0
Octobromodiphenyl oxide (total of 4 isomers)	0.4	50	1.2
Tri- <i>o</i> -cresyl phosphate	0.4	50	2.4
Tris(2-chloroethyl)phosphate	0.1	50	2.6

— 相関係数(r) : >0.995、— 直線範囲 : 0.5-8.0 µg/ml

## 5.2 着色剤

### 5.2.1 原理

ダイオードアレイ検出器付き液体クロマトグラフィー (LC-DAD) を用いて着色剤の定性および半定量を行う。陽性だった場合は LC-MS を用いて確認する。

### 5.2.2 標準品、試薬および溶媒

注記：これらの着色剤で純度の高いものは容易に入手できないので、各標準品の代表的な納入業者を示す。

#### 5.2.2.1 標準品

5.2.2.1.1 C.I. Disperse Blue 1	例 : SigmaAldrich, 21 564-3
5.2.2.1.2 C.I. Disperse Blue	例 : SigmaAldrich, 21 565-1
5.2.2.1.3 C.I. Disperse Blue 106	例 : Fluka, 28241
5.2.2.1.4 C.I. Disperse Blue 124	例 : Fluka, 21620
5.2.2.1.5 C.I. Disperse Yellow 3	例 : SigmaAldrich, 21 568-6
5.2.2.1.6 C.I. Disperse Orange 3	例 : SigmaAldrich, 36 479-7
5.2.2.1.7 C.I. Disperse Orange 37	例 : Fluka, 21603
5.2.2.1.8 C.I. Disperse Red 1	例 : SigmaAldrich, 34 420-6
5.2.2.1.9 C.I. Solvent Yellow 1	例 : SigmaAldrich, 18 636-8
5.2.2.1.10 C.I. Solvent Yellow 2	例 : SigmaAldrich, 11 449-9

- 5.2.2.1.11 C.I. Solvent Yellow 3 例：Sigma Aldrich, 12 156-8  
 5.2.2.1.12 C.I. Basic Red 9 例：Sigma Aldrich, 21 559-7  
 5.2.2.1.13 C.I. Basic Violet 1 例：Sigma Aldrich, 19 809-9  
 5.2.2.1.14 C.I. Basic Violet 3 例：Sigma Aldrich, 86 099-9  
 5.2.2.1.15 C.I. Acid Red 26 例：Sigma Aldrich, 19 976-1  
 5.2.2.1.16 C.I. Acid Violet 49 例：Sigma Aldrich, S334294

## 5.2.2.2 試薬および溶媒

### 5.2.2.2.1 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液, 40%

### 5.2.2.2.2 クエン酸

### 5.2.2.2.3 酢酸アンモニウム

### 5.2.2.2.4 アセトニトリル

### 5.2.2.2.5 テトラヒドロフラン

### 5.2.2.2.6 エタノール、無水

### 5.2.2.2.7 水酸化アンモニウム, 約 35% (V/V)

### 5.2.2.2.8 氷酢酸

### 5.2.2.2.9 酢酸アンモニウム, 10 mmol 水溶液

酢酸アンモニウム 0.77 g を 1,000 ml 容のメスフラスコに 0.1 g の桁まで量り採り、水で定容し、酢酸で pH 3.6 に調整する。

### 5.2.2.2.10 クエン酸－水酸化テトラブチルアンモニウム緩衝液

水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 (5.2.2.2.1) 13.6 g とクエン酸 2.8 g を 1,000 ml 容のメスフラスコに 0.1 g の桁で量り採り、水で定容し、水酸化アンモニウム (5.2.2.2.7) で pH 9 に調整する。

## 5.2.3 標準溶液

各着色剤の標準原液を調製する際は純度を考慮すること。純度がはっきりしない場合は 100% と考える。標準原液は冷蔵庫 (2-8)°C に保存する。

### 5.2.3.1 標準原液 (50 µg/ml)、mix 1

以下に挙げた各着色剤 (5±1) mg を 50 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。エタノールを 25 ml (5.2.2.2.8) 加え、慎重に混ぜて溶かす。着色剤が完全に溶解したかどうかを確かめるために超音波槽に 15 分間入れる。エタノールで定容する。

- |                          |                           |                          |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| — C.I. Disperse Blue 1   | — C.I. Disperse Blue 106  | — C.I. Disperse Blue 124 |
| — C.I. Disperse Orange 3 | — C.I. Disperse Orange 37 | — C.I. Solvent Yellow 1  |
| — C.I. Solvent Yellow 2  | — C.I. Solvent Yellow 3   | — C.I. Basic Red 9       |
| — C.I. Basic Violet 1    | — C.I. Basic Violet 3     |                          |

### 5.2.3.2 標準原液 (50 µg/ml)、mix 2

以下に挙げた各着色剤 (5±1) mg を 50 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。エタノールを 25 ml (5.2.2.2.8) 加え、慎重に混ぜて溶かす。着色剤が完全に溶解したかどうかを確かめるために超音波槽に 15 分間入れる。エタノールで定容する。

- |                        |                          |                       |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| — C.I. Disperse Blue 3 | — C.I. Disperse Yellow 3 | — C.I. Disperse Red 1 |
| — C.I. Acid Red 26     | — C.I. Acid Violet 49    |                       |

## 5.2.4 分析機器

### 5.2.4.1 ろ過器、PTFE 膜、0.45 µm

### 5.2.4.2 超音波槽

### 5.2.4.3 ダイオードアレイ検出器付き HPLC

Column : Phenomenex Luna C18 (2), 5 µm、250 mm×4.6 mm、もしくは相当の製品。

Guard column : 2x Luna C18 (2) Securiguard Cartridge、もしくは相当の製品。