

表2 測定対象とした*N*-ニトロソアミン類の前駆体である第二級アミン類

第二級アミン類	CAS	保持時間	Cone電圧	定量イオン	定量限界	
					標準溶液 (ng/mL)	試料あたり (mg/kg)
DMA Dimethylamine	124-40-3	1.01	40	46	2	0.1
DEA Diethylamine	109-89-7	1.65	30	74	2	0.1
DPA Dipropylamine	142-84-7	3.37	30	102	2	0.1
DBA Dibutylamine	111-92-2	4.57	30	130	2	0.1
PIP Piperidine	110-89-4	2.67	35	86	2	0.1
PYR Pyrrolidine	123-75-1	1.47	35	72	2	0.1
MOR Morpholine	110-91-8	1.16	30	88	2	0.1
EPhA Ethylaniline	624-78-2	3.93	30	122	4	0.2
MPhA Methylaniline	100-61-8	3.52	30	108	4	0.2
DBzA Dibenzylamine	103-49-1	5.20	30	198	2	0.1

### 3. *N*-ニトロソアミン類の測定法

#### 1) 検出器の選択

*N*-ニトロソアミン類の検出は、EN 12868 では化学発光窒素検出器 (NCD)、ASTM F1313-90 では熱エネルギー分析計 (TEA) を使用している。NCDは含窒素化合物に選択性のある検出器であり、その中でニトロソ化合物専用のものをTEAという。*N*-ニトロソアミンの検出原理は同じであり、*N*-ニトロソ基のN-NO結合を切断しNOを遊離させたのち、オゾンにより励起させ、NOが基底状態に戻るときに発する光を検出する。そのため両者ともに*N*-ニトロソアミン類に対して選択性及び感度が優れている。しかし、これらの装置はわが国ではあまり普及しておらず、所有する試験機関は少ない。そのため国内では*N*-ニトロソアミン類の試験を行える試験機関は限られる。そこで、水質中の*N*-ニトロソアミン類の測定<sup>20,21)</sup>で報告があるGC/MSを使用することとした。

#### 2) GC/MS 測定条件

最初に強極性の汎用カラムであるDB-WAX (内径0.25 mm、長さ30 m、膜厚0.25 μm、J&W Scientific社製)を用いて*N*-ニトロソアミン溶液を測定したところ、すべての*N*-ニトロソアミン類が検出可能であったが、NMPHA及びNEPHAはブロードなピークとなり、さらにそれぞれの前駆体である第二級アミンも検

出され、それらとの分離も十分でなかった。

次にEN 12868で推奨されているニトロレフタル酸修飾Polyethylene glycolカラムであるDB-FFAP (内径0.25 mm、長さ15 m、膜厚0.25 μm)を用いたところ、NMPHA及びNEPHAもシャープなピークとなり、それぞれの第二級アミンとも分離した。このカラムを用いて各1 μg/mLの*N*-ニトロソアミン溶液をSCANモードで測定し、定量イオンと確認イオンを決めた(表1)。

注入口温度を250°Cに設定した場合、NMPHA、NEPHA及びNDBZAではそれぞれ3本のピークが検出された(図4)。これらのピークのうち保持時間の最も短いピークはそれぞれの前駆体である第二級アミンと保持時間が一致し、注入口内で分解して生成したものと推定された。それ以外のピークは分解物または各アミンの2量体と考えられたが、同定はできなかった。そこで、注入口温度を120°Cに設定したところ、ピークは1本となり形状も改善され、ピーク強度は大幅に向上した(図4)。その他の*N*-ニトロソアミン類は250°Cでも120°Cでも差異は見られなかった。そのため、注入口温度は120°Cとした。

本条件における標準溶液のSIMクロマトグラムを図5に示した。この条件における定量限界はいずれも0.005 μg/mLであり(表1)、論文等に見られるNCD及びTEAとほぼ同程

度であった。また、定量イオンを用いること  
からある程度の選択性が確保できる。これら

のことから、MSはNCDやTEAの代替として  
用いることが可能であると判断された。

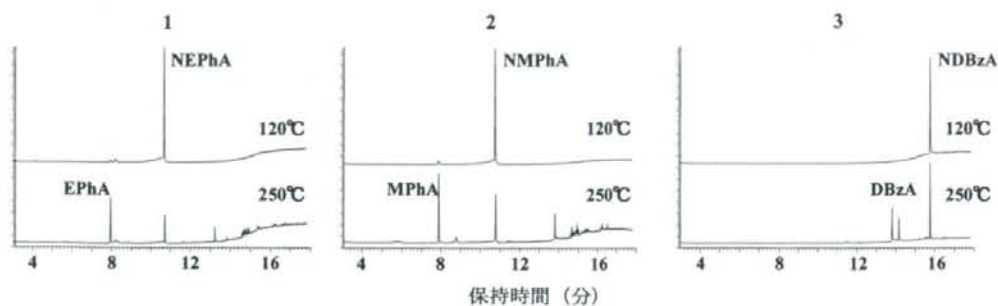


図4 注入口温度によるクロマトグラムの変化

1: NEPhA ( $m/z$  121)、2: NMPPhA ( $m/z$  107)、3: NDBzA ( $m/z$  91) 各 0.2  $\mu\text{g/mL}$

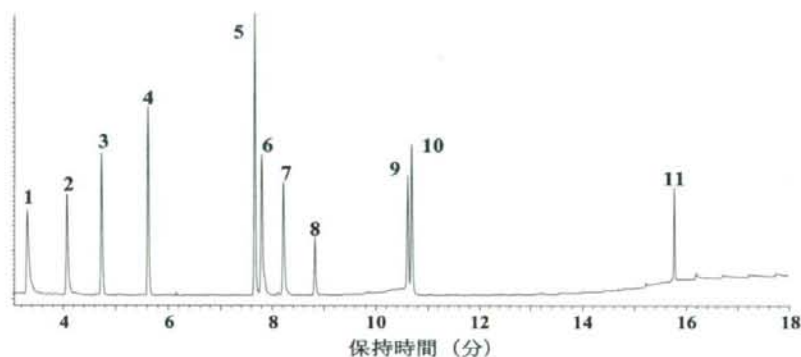


図5 *N*-ニトロソアミン類標準溶液のGC/MSクロマトグラム

1: NDMA、2: NDEA、3: NDiPA (IS)、4: NDPA、5: NDBA、6: NPiP  
7: NPYR、8: NMOR、9: NEPhA、10: NMPPhA、11: NDBzA 各 0.2  $\mu\text{g/mL}$

#### 4. 第二級アミン類の測定

まず、1,000  $\mu\text{g/mL}$ の各第二級アミン溶液を  
*N*-ニトロソアミン類のGC/MS測定条件で測  
定したところ、DMA及びDEAは保持時間が  
短く溶媒のピークと重なってしまい検出でき  
なかった。それ以外は検出できたが、DPA、  
DBA、PiP、PYR及びMORは感度が十分でな  
かった。また、試験溶液の調製において溶出  
液中の第二級アミン類を有機溶媒へ転溶する  
必要もあった。一方、LC/MSではすべての第

二級アミン類が数  $\text{ng/mL}$ まで検出可能であり、  
試験溶液の調製は溶出液を移動相で希釈する  
のみと簡便であった。そのため、LC/MSによ  
り測定を行うこととした。

カラムはAcquity BEH C18、移動相は  
0.1%TFA/水及び0.1%TFA/メタノールを用い  
た。各第二級アミンのMSスペクトルを確認  
したところ、いずれも $[M+H]^+$ がベースピー  
クとして検出されたため、これらを各定量イ  
オンとした。コーン電圧はそれぞれのアミン

ごとに定量イオンのピーク面積が最も大きくなる値に設定した。コーン電圧、定量イオン、

保持時間及び定量限界を表2、標準溶液のMSクロマトグラムを図6に示した。

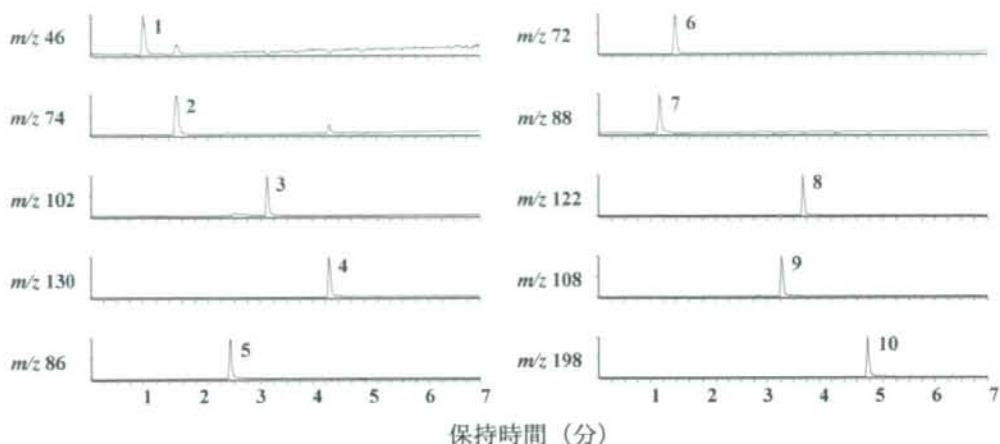


図6 第二級アミン類標準溶液のLC/MSクロマトグラム  
1: DMA, 2: DEA, 3: DPA, 4: DBA, 5: PIP, 6: PYR  
7: MOR, 8: EPhA, 9: MPhA, 10: DBzA 各 0.02  $\mu\text{g/mL}$

## 5. 試験溶液の調製

EN 12868では、ほ乳用乳首及びおしゃぶり10gあたり40mLの人工唾液により溶出を行っているが、試料によっては完全に浸らないものも存在したため、本法では倍量の80mLを用いて溶出を行い、その後100mLに定容して溶出液とした。また、EN 12868では溶出液50mLのうち10mLをN-ニトロソ化可能物質類、残りをN-ニトロソアミン類試験に用いているが、後者の定量精度に不安がある。今回は第二級アミン類も別途測定することから、溶出液100mLのうちN-ニトロソアミン類試験溶液の調製に75mL、N-ニトロソ化可能物質類に20mL、第二級アミン類に1mLを用いた。また、NaOH及びHClの添加量を倍量としたが、内標準溶液の添加量及び最終試験溶液量は変更しなかった。

## 6. 添加回収試験及び定量限界

シリコーンゴム及びイソプレングム製ほ乳

用乳首(乳首1及び2)の溶出液を用いて回収試験を行った。添加量は標準溶液の定量限界を考慮してN-ニトロソアミン類ではEUの規制値の1/2である5 $\mu\text{g/kg}$ 、N-ニトロソ化可能物質類では1/5である20 $\mu\text{g/kg}$ とし、それぞれの回収率は絶対検量線法と内標準法により算出した。その結果を表3及び表4に示した。

各N-ニトロソアミンの回収率は、絶対検量線法では大部分で70%以下であり、乳首2の回収率は乳首1に比べ全体的に低かった。乳首1の標準偏差はやや大きかったが、その原因は主に内標準ピークの変動であった。一方、内標準法ではNDMAが乳首1及び2ともに63及び58%とやや低かったが、その他は79~109%、標準偏差は1~9%と絶対検量線法に比べて良好であった。各N-ニトロソ化可能物質の回収率はN-ニトロソアミン類とほぼ同様の傾向を示し、絶対検量線法では乳首2で45~79%と乳首1に比べ全体的に低く、乳首1の標準偏差は大きかった。一方、内標準法で

はやはり NDMA で 69 及び 59%とやや低かったが、その他は 79~102%、標準偏差は 1~7%と良好であり、試料による違いも小さかった。以上のことから各 *N*-ニトロソアミン及び各 *N*-ニトロソ化可能物質の定量は内標準法を用いて行った。

各 *N*-ニトロソアミン及び *N*-ニトロソ化可能

物質の定量限界は、標準溶液での定量限界と絶対検量線法による回収率から確実に定量可能な量として設定した(表3及び4)。定量限界は *N*-ニトロソアミン類で 1.0~1.5 µg/kg、*N*-ニトロソ化可能物質類で 4~6 µg/kg であり、それぞれ EU の規制値の 1/5 及び 1/15 以下まで定量可能であった。

表3 *N*-ニトロソアミン類の添加回収率および定量限界

化合物	絶対検量線法による回収率(%)		内標準法による回収率(%)		定量限界 (µg/kg)
	乳首1	乳首2	乳首1	乳首2	
NDMA	53 ± 6	45 ± 5	63 ± 1	58 ± 7	1.5
NDEA	58 ± 10	52 ± 2	79 ± 6	81 ± 4	1.5
NDPA	66 ± 8	55 ± 9	93 ± 2	95 ± 5	1.5
NDBA	71 ± 10	67 ± 4	93 ± 5	97 ± 7	1.5
NPIP	68 ± 5	58 ± 4	93 ± 2	102 ± 3	1.5
NPYR	55 ± 8	51 ± 6	80 ± 4	96 ± 3	1.5
NMOR	60 ± 8	51 ± 7	80 ± 4	93 ± 6	1.5
NEPhA	74 ± 13	66 ± 3	92 ± 6	99 ± 5	1.0
NMPhA	83 ± 6	69 ± 4	100 ± 5	90 ± 2	1.0
NDBzA	87 ± 14	86 ± 4	103 ± 9	109 ± 5	1.0

乳首1はシリコーンゴム製、乳首2はイソブレンゴム製

数値は4試行の平均値±SD

表4 *N*-ニトロソ化可能物質類の添加回収率および定量限界

化合物	絶対検量線法による回収率(%)		内標準法による回収率(%)		定量限界 (µg/kg)
	乳首1	乳首2	乳首1	乳首2	
NDMA	61 ± 10	45 ± 7	69 ± 6	59 ± 7	6.0
NDEA	52 ± 13	54 ± 7	79 ± 7	80 ± 6	5.0
NDPA	67 ± 17	66 ± 5	94 ± 5	99 ± 5	5.0
NDBA	78 ± 11	56 ± 3	102 ± 3	85 ± 1	5.0
NPIP	76 ± 12	65 ± 2	100 ± 3	98 ± 6	5.0
NPYR	68 ± 12	63 ± 6	94 ± 4	92 ± 5	5.0
NMOR	79 ± 12	59 ± 1	96 ± 4	90 ± 4	5.0
NEPhA	89 ± 16	63 ± 6	101 ± 6	90 ± 1	4.0
NMPhA	81 ± 10	66 ± 1	100 ± 3	100 ± 4	4.0
NDBzA	79 ± 15	79 ± 7	93 ± 4	94 ± 3	4.0

乳首1はシリコーンゴム製、乳首2はイソブレンゴム製

数値は4試行の平均値±SD

## 7. シート中の *N*-ニトロソアミン類、*N*-ニトロソ化可能物質類及び第二級アミン類

試験の妥当性を確認するため NDMA、NDEA、NDBA、NPIP、NMOR、NEPhA 及び

NDBzA を生成する加硫促進剤を一般的な配合量である 0.2%配合して製造したイソブレンゴムシートを用いて *N*-ニトロソアミン類、*N*-ニトロソ化可能物質類及び第二級アミン類の

溶出量を測定した(表5)。

*N*-ニトロソアミン類は5種類が2.1~15 µg/kg 検出されたが、水や人工唾液に溶解しにくいNDBA及びNDBzAは検出されなかった。*N*-ニトロソ化可能物質類は6種類が30~17,000 µg/kg と *N*-ニトロソアミン類の4.5~4,600 倍の量が検出された。第二級アミン類は7種類すべて検出され、その量は0.55~98 mg/kg と *N*-ニトロソアミン類の約1,000 倍であった。

*N*-ニトロソ化可能物質類は胃内を想定した条件下において第二級アミンから生成する *N*-

ニトロソアミン量を測定するものであるが、ニトロソ化反応率は化合物によって大きく異なるといわれている<sup>13)17)</sup>。今回の試験においても0.31~94%と極めて大きな差があることが示された。特にNEPhAは94%と他と比べてずば抜けて高く、ほぼすべての第二級アミンがニトロソ化した。

このように反応率が異なるため、溶液中の *N*-ニトロソ化可能物質類と第二級アミン量は比例しなかったが、NEPhAを除けば第二級アミン類の量は *N*-ニトロソアミン類及び *N*-ニトロソ化可能物質類の40倍以上と多かった。

表5 シートからの *N*-ニトロソアミン類、*N*-ニトロソ化可能物質類および第二級アミン類溶出

化合物	<i>N</i> -ニトロソアミン類 (µg/kg)	<i>N</i> -ニトロソ化可能物質類 (µg/kg)	第二級アミン類 (mg/kg)	ニトロソ化率 (%)
NDMA	3.9	340	98	0.35
NDEA	2.1	150	13	1.2
NDBA	ND	30	4.9	0.61
NPIP	12	240	11	2.2
NMOR	15	68	22	0.31
NEPhA	3.7	17000	18	94
NDBzA	ND	ND	0.55	—

数値は3試行の平均値

*N*-ニトロソアミン: NDBA ND<1.5, NDBzA ND<1.0, *N*-ニトロソ化可能物質: ND<4.0

記載のない化合物はすべてND

ニトロソ化率= $N$ -ニトロソ化可能物質/第二級アミン×100

## 8. 試料中の *N*-ニトロソアミン類、*N*-ニトロソ化可能物質類及び第二級アミン類

市販のは乳用乳首3試料を用いて *N*-ニトロソアミン類、*N*-ニトロソ化可能物質類及び第二級アミン類の溶出量を測定した(表6及び7)。

*N*-ニトロソアミン類は1試料からNDBzAが1.8 µg/kg 検出された。*N*-ニトロソ化可能物質類は乳首3からNDMA、NDEA、NDBA及

びNDBzAの4種類が5.9~55 µg/kg 検出され、特にNDEAは55 µg/kg と多かった。第二級アミン類は乳首3からDEA及びDBzAがそれぞれ0.19及び0.34 mg/kg 検出された。また、*N*-ニトロソアミン類及び *N*-ニトロソ化可能物質類が検出されなかった乳首2からもDBzAが0.41 mg/kg 検出された。一方、シリコーンゴム製の乳首1ではいずれも検出されなかった。

表6 ほ乳用乳首からのN-ニトロソアミン類およびN-ニトロソ化可能物質類溶出量(μg/kg)

試料	材質	NDMA	NDEA	NDPA	NDBA	NPIP	NPYR	NMOR	NEPhA	NMPhA	NDBzA
N-ニトロソアミン類	乳首1 シリコーン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	乳首2 イソブレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	乳首3 天然ゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.8
	定量限界	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0
N-ニトロソ化可能物質類	乳首1 シリコーン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	乳首2 イソブレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	乳首3 天然ゴム	8.2	55	ND	9.2	ND	ND	ND	ND	ND	5.9
	定量限界	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	4.0

数値は3試行の平均値

表7 ほ乳用乳首からの第二級アミン類溶出量(mg/kg)

試料	材質	DMA	DEA	DPA	DBA	PIP	PYR	MOR	EPhA	MPhA	DBzA
乳首1	シリコーン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乳首2	イソブレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.41
乳首3	天然ゴム	ND	0.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.34
定量限界		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1

数値は3試行の平均値

## 9. 煮沸操作の影響

EN 12868 では、試験溶液を調製する前に試料を完全に浸る最少量の水で10分間煮沸している。この煮沸操作はEN 1400によれば、製品の煮沸消毒による耐性の確認及び表面コーティングの除去を目的としている<sup>22)</sup>。しかし、この操作により製品中のN-ニトロソアミン類及び第二級アミン類の大部分が煮沸液中に溶出する可能性が考えられた。

そこで、前述のイソブレンゴムシート及びNDMA、NDEA、NDBA及びNDBzAの溶出が認められた乳首3を用いて、煮沸操作を行った場合と省略した場合のN-ニトロソアミン類、N-ニトロソ化可能物質類及び第二級アミン類の溶出量を比較した。さらに煮沸液についても同様に、N-ニトロソアミン類及び第二級アミン類試験溶液を調製し溶出量を測定した。それらの結果を表8及び9に示した。

煮沸操作を行うことにより、シートではN-ニトロソアミン類でNDMA及びNDEA、N-ニトロソ化可能物質類でNMOR及びNEPhA

が減少したが、それ以外では煮沸操作の影響をほとんど受けなかった。一方、乳首3ではN-ニトロソアミンのNDBzAが溶出液よりも煮沸液で多く溶出した。このことから、NDBzAは40℃よりも煮沸条件下の方が溶出しやすく、また、煮沸後の方が溶出量が高くなることが示された。N-ニトロソ化可能物質類は煮沸によりやや減少したが、ほとんど変わっていなかった。

以上のように一部の化合物では煮沸操作を行うことにより溶出量が約半分まで減少したが、それ以外ではほとんど影響を受けなかった。また、市販のほ乳用乳首及びおしゃぶりでは大部分が使用前や洗浄後の煮沸消毒を推奨していることから、煮沸操作を行ったのち溶出を行うことが妥当と考えられた。

第二級アミン類はシートのDBA以外のすべてで大きく減少しており、煮沸操作時に溶出しやすいことが分かった。そのため、第二級アミン類の測定はスクリーニングまたは化合物の確認に有効と考えられた。

表8 煮沸操作の有無によるN-ニトロソアミンおよびN-ニトロソ化可能物質溶出量の影響

試料	化合物	N-ニトロソアミン類(μg/kg)			N-ニトロソ化可能物質類(μg/kg)	
		煮沸無	煮沸有	煮沸液	煮沸無	煮沸有
インブレン	NDMA	8.3	3.9	1.8	370	340
ゴムシート	NDEA	3.3	2.1	ND	150	150
	NDBA	ND	ND	ND	31	30
	NPIP	11	12	5.9	220	240
	NMOR	14	15	8.6	120	68
	NEPhA	3.2	3.7	3.5	43000	17000
	NDBzA	ND	ND	ND	ND	ND
乳首3	NDMA	ND	ND	ND	9.6	8.2
	NDEA	ND	ND	ND	62	55
	NDBA	ND	ND	ND	12	9.2
	NDBzA	1.3	1.8	4.0	5.5	5.9

数値は2または3試行の平均値

N-ニトロソアミン：NDBzA ND<1.0, それ以外 ND<1.5, N-ニトロソ化可能物質：ND<4.0

記載のない化合物はすべてND

表9 煮沸操作の有無による第二級アミン溶出量の影響

試料	化合物	溶出量(mg/kg)		
		煮沸無	煮沸有	煮沸液
インブレン	DMA	150	98	82
ゴムシート	DEA	23	13	11
	DBA	4.6	4.9	1.2
	PIP	18	11	13
	MOR	41	22	26
	EPhA	46	18	17
	DBzA	0.81	0.55	0.75
	乳首3	DMA	0.55	ND
DEA		2.0	0.19	0.47
DBA		0.11	ND	0.12
DBzA		1.1	0.34	1.1

数値は2または3試行の平均値

EPhAおよびMPhA:ND<0.2, それ以外:ND<0.1

記載のない化合物はすべてND

#### D. 結論

ゴム製は乳用乳首及びおしゃぶり中のN-ニトロソアミン類については、各国で規格または推奨基準などが定められている。それらには試験方法も定められているが、測定にはいずれもGC-NCDまたはGC-TEAを使用している。しかし、これらを所有する試験機関は少なく、国内で試験を行うことが難しい。今回、汎用性が高いGC/MSを用いた分析法を確立した。本法の定量限界はN-ニトロソアミン類

で1.0~1.5 μg/kg、N-ニトロソ化可能物質類で4~6 μg/kgとEN 12868やASTM F1313-90と同程度であり、欧州指令93/11/EECの規制値の1/5及び1/15以下まで定量可能であった。また、検出器の選択性も実用上問題はなかった。添加回収率はN-ニトロソアミン類で58~109%、N-ニトロソ化可能物質類で59~102%とほぼ良好であった。さらに煮沸液中の第二級アミン類をLC/MSで測定することによりスクリーニングや確認を行うことができる。

E. 参考文献

- 1) Int. Agency Res. Cancer, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 17, Some *N*-nitrosamines compounds (1998)
- 2) Wakabayashi, K., Co-mutagenic effect of norharman with *N*-nitrosamine derivatives, *Mutation Research*, **80**, 1-7 (1981)
- 3) Pool, B.L., et al, Detection of mutations in bacteria and of DNA damage and amplified DNA sequences in mammalian cells as a systematic test strategy for elucidating biological activities of chemical carcinogens, *Food Chem. Toxic.*, **24**, 685-691 (1986)
- 4) Boyes, B.G., et al, Evaluation of genotoxicity of *N*-nitrosodibenzylamine in Chinese hamster V79 cells and Salmonella, *Mutation Research*, **241**, 379-385 (1990)
- 5) Jiao, J., et al, Analysis of tissue-specific *lacZ* mutations induced by *N*-nitrosodibenzylamine in transgenic mice, *Carcinogenesis*, **18**, 2239-2245 (1997)
- 6) The Commission of the European Communities, Commission Directive 93/11/EEC concerning the release of the *N*-nitrosamines and *N*-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers (1993)
- 7) ASTM International, ASTM F1313-90 Standard Specification for Volatile *N*-Nitrosamine Levels in Rubber Nipples on Pacifiers (2005)
- 8) European Committee for Standardization, EN 12868 Child use and care articles - Methods for determining the release of *N*-Nitrosamines and *N*-Nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers (1999)
- 9) Havery, D.C., et al, Estimation of volatile *N*-nitrosamines in rubber nipples for babies' bottles, *Food Chem. Toxic.*, **20**, 939-944 (1982)
- 10) Takeuchi, M., et al, Determination of volatile *N*-nitrosamines in rubber nipples by gas chromatography using thermal energy analyzer, *Analytical Sciences*, **2**, 577-580 (1986)
- 11) Sen, N.P., et al, Improved method for determination of volatile nitrosamines in baby bottle rubber nipples and pacifiers, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**, 434-438 (1987)
- 12) 水石和子ら：ゴム製乳首中の第2級アミン由来の*N*-ニトロソアミン、東京衛研年報、**34**、146-149 (1983)
- 13) 水石和子ら：ゴム製哺乳用具からの第2級アミンの溶出と*N*-ニトロソアミンの生成について、東京衛研年報、**35**、127-132 (1984)
- 14) 水石和子ら：ゴム製哺乳用具に関する衛生化学的調査—乳首おしゃぶりに関する材質試験及び溶出試験、東京衛研年報、**37**、145-148 (1986)
- 15) Mizuishi, K., et al, Hygienic chemical survey on rubber products content of *N*-nitrosamines in nipples and pacifiers, 東京衛研年報、**39**、97-100 (1988)
- 16) 國守利ら：ゴム製器具、おもちゃから溶出する*N*-ニトロソアミンについて、食品衛生研究、**36**、39-49 (1986)
- 17) 辰濃 隆ら：ゴム製乳首に関する衛生学的検討（第1報）市販ゴム製乳首からの第2級アミン類の溶出並びにニトロソアミン類の生成、衛生試験所報告、**100**、62-71 (1982)
- 18) 石綿 肇ら：ゴム製乳首に含有されるニトロソアミン、衛生試験所報告、**99**、135-137 (1981)
- 19) Bouma, K., et al, Migration of *N*-nitrosamines, *N*-nitrosatable substances and 2-mercaptobenzthiazol from baby bottle teats and soothers: a Dutch retail survey, *Food Additives and Contaminants*, **20**, 853-858



(2003)

- 20) Grebel J.E., et al, Solid-phase microextraction of *N*-nitrosamines, *J. Chromatography A*, **1117**, 11-18 (2006)
- 21) Sanchez, B.J., et al, Comparison of the sensitivities of seven *N*-nitrosamines in pre-screened waters using an automated preconcentration system and gas chromatography with different detectors, *J. Chromatography A*, **1154**, 66-73 (2007)
- 22) European Committee for Standardization, EN 1400 Child use and care articles - Soothers for babies and young children - Chemical requirements and tests (2002)

#### F. 健康危害情報

なし

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

- 1) 六鹿元雄, 河村葉子, 棚元憲一: 瓶詰食品キャップシーリング中のセミカルバジドの分析, 日本食品化学学会誌, **15**, 23-27 (2008)
- 2) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子, 棚元憲一: 瓶詰食品中のセミカルバジドの分析, 日本食品化学学会誌, **15**, 67-72 (2008)
- 3) Ohmori, K., Kawamura, Y.: Cell transformation activities of abietic acid and dehydroabietic acid: safety assessment of possible contaminants in paper and paperboard

for food contact use, *Food Additives and Contaminants Part A*, **26**, 568-573 (2009)

- 4) 六鹿元雄, 李 演揆, 河村葉子, 棚元憲一: 紙製品中の芳香族第一級アミン類の分析, 食品衛生学雑誌, **50**, 印刷中
- 5) 大野浩之, 鈴木昌子, 六鹿元雄, 河村葉子: 合成樹脂製器具・容器包装および玩具における過マンガン酸カリウム消費量および全有機炭素の検討, 食品衛生学雑誌, 投稿中

##### 2. 学会発表

- 1) 大野浩之, 六鹿元雄, 河村葉子: ポリメタクリル酸メチル製食品用器具および容器中の揮発性物質の分析, 日本食品衛生学会第96回学術講演会(2008.9)
- 2) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子, 棚元憲一: ポリウレタン製品中のイソシアネートの分析, 第45回全国衛生化学技術協議会年会(2008.11)
- 3) Ohmori, K., Kawamura, Y.: Cell Transformation Activities of Abietic Acid and Dehydroabietic Acid: Safety Assessment of Possible Contaminants in Paper and Paperboard for Food Contact Use, 4<sup>th</sup> International Symposium on Food Packaging: Scientific Developments supporting Safety and Quality (2008.11)

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

## 玩具におけるフタル酸エステル類の規制について

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所  
研究分担者 津田 博 社団法人 日本玩具協会

### 研究要旨

ポリ塩化ビニル製の玩具では、樹脂に柔軟性を与えるため可塑剤がしばしば使用される。可塑剤の中でも最も汎用されるフタル酸エステル類に安全性の懸念が生じたことから、世界各国で規制が講じられている。我が国では、2002年（平成14年）に、ポリ塩化ビニル製のすべての指定玩具に対してフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)の使用が、また、ポリ塩化ビニル製の「口に接触することをその本質とする玩具」に対してフタル酸ジイソノール(DINP)の使用が禁止された。

一方、欧州連合(EU)は、1999年に、3歳以下の子供の口に入れることを意図された玩具・育児用品について、上記2種類のほかに、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DNOP)を加えた6種類のフタル酸エステルの使用を暫定的に禁止した。2005年には、正式な規制として玩具・育児用品へのDEHP、DBP、BBPの使用を禁止、そのうち子供が口にするものについてはDINP、DIDP、DNOPの使用も禁止し、2007年から実施された。また、米国では、2008年8月に、玩具・育児用品へのDEHP、DBP、BBPの使用を禁止、そのうち子供が口にするものについてはDINP、DIDP、DNOPの暫定的な使用禁止が決められた。

こうした欧米での規制拡大を受けて、厚生労働省は6種類のフタル酸エステルの玩具への使用について見直しを行うこととし、薬事・食品衛生審議会等で検討が始められた。そこで、本研究ではフタル酸エステル類に関するこれまでの経緯や各国の規制状況をまとめるとともに、ポリ塩化ビニル製玩具におけるこれら6種類のフタル酸エステルの現状を調査することとした。

欧州の規制については、1999年12月の「欧州委員会決定」(Commission Decision 1999/815/EEC)による暫定規制、2005年12月の「特定の危険物質・調合品の販売の制限に関する規制の整合化のための指令」(Council Directive 76/769/EEC)の第22次改定指令(Directive 2005/84/EC)。いわゆる「フタル酸指令」)による恒久規制について調査した。なお、この規制は、遅くとも2010年1月16日までに再評価が行われることになっている。

米国の規制については、2009年1月1日施行のカリフォルニア州のフタル酸エステル規制法、2008年8月14日公布・施行(実施は2009年2月10日)の消費者用製品安全改善法(Consumer Product Safety Improvement Act: CPSIA)の規制について調査した。なお、CPSIAによる「子供が口にする玩具」についてのDINP、DIDP、DNOPの規制は暫定禁止であ

り、「慢性毒性諮問会議 (Chronic Hazard Advisory Panel)」で、これら物質の毒性を最長3年以内に調査することになっている。

日本の規制については、食品衛生法の玩具規制(指定おもちゃ、規格基準)の内容とともに、業界((社)日本玩具協会)の自主的な玩具安全対策であるSTマーク制度における自主安全規格(ST基準)でのフタル酸エステル規制についてまとめた。なお、海外の動きを踏まえ、日本玩具協会は2009年9月からST基準・STマーク制度において6種のフタル酸エステルの規制を行うことを決定している。

また、玩具におけるフタル酸エステル類等の使用実態について調査した。2008年7月～12月にST申請のために検査機関に持ち込まれたポリ塩化ビニル製玩具または玩具の一部75検体及び百円ショップで購入した13検体について、フタル酸エステル類6種類(DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP)の使用の有無及びそれらのおよその含有量を調査した。結果は、検出頻度の高いものから、DNOP 19検体(検出率21.6%)、DEHP 9検体(10%)、DINP 7検体(8%)であった。DIDPは5検体(5.7%)から検出されたが、いずれも含有量は少なく、補助的な可塑性剤として使用されたと推測される。また、6種類のフタル酸エステル類以外の代替可塑性剤についても調査した。

2008年(平成20年)11月より、6種類のフタル酸エステル類の玩具への使用について薬事・食品衛生審議会器具・容器包装部会で検討が開始され(第1回会合 平成20年11月5日、第2回会合 平成21年2月13日、第3回会合 平成21年4月10日)、海外での規制状況、安全性、リスク評価などが審議されており、食品衛生法のおもちゃの規格基準におけるこれらの化合物の規制強化が予定されている。

#### 研究協力者

市川克己、半田啓明、川上 治、  
李家毅彦、矢沢 昇、志賀雅人、  
山口隆司、中田 誠、小林竜也：

(社)日本玩具協会

乗本 徹、渡辺一成、岡田広毅

(財)化学技術戦略推進機構

篠原恒久、林 卓治、菌部 博則：

(財)日本文化用品安全試験所

植田新二：(財)化学物質評価研究機構

六鹿 元雄、阿部 裕：

国立医薬品食品衛生研究所

我が国では2002年(平成14年)に、ポリ塩化ビニル製のすべての指定玩具に対してフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)の使用が禁止された。また、ポリ塩化ビニル製の口に接触することをその本質とする玩具についてはフタル酸ジイソノニル(DINP)も使用が禁止された。

一方、欧州連合(EU)では1999年に、3歳以下の子供の口に入れることを意図された玩具・育児用品について、上記2種類のほかに、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DNOP)を加えた6種類のフタル酸エステルの使用を暫定的に禁止した。2005年には、正式な規制として玩具・育児用品へのDEHP、DBP、BBPの使用を禁止、そのうち子供が口にするものについては

#### A. 研究目的

ポリ塩化ビニル製の玩具では、樹脂に柔軟性を付与するため可塑性剤がしばしば添加される。可塑性剤のうち、もっとも汎用されるフタル酸エステル類に安全性の懸念が生じたため、

DINP、DIDP、DNOP の使用も禁止し、2007年から実施された。さらに2008年には米国で玩具・育児用品へのDEHP、DBP、BBPの使用禁止、そのうち子供が口にするものについてはDINP、DIDP、DNOPの暫定的な使用禁止を決めた。

欧米での使用禁止の規制を受けて、厚生労働省は6種類のフタル酸エステルの玩具への使用について見直しを行うこととし、薬事・食品衛生審議会等で検討が始められた。そこで、本研究ではフタル酸エステル類に関するこれまでの経緯や各国の規制状況をまとめるとともに、ポリ塩化ビニル製玩具におけるこれら6種類のフタル酸エステルの現状等を調査することとした。

## B. 研究方法

我が国、EU、米国における規制や当時の状況について、文献、ホームページ、または海外の企業や業界団体から直接に情報を収集した。

また、2008年(平成20年)7~12月に(社)日本玩具協会の自主基準(STマーク)審査のために検査機関に持ち込まれたポリ塩化ビニル製玩具75検体及び廉価店で購入した玩具13検体について、DEHP及びDINPの通知試験法に従って試験溶液を調製し、GC/MSを用いて6種類のフタル酸エステル類の使用の有無及び含有レベルを調査した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. フタル酸エステル類

フタル酸エステルは、フタル酸の2カ所のカルボン酸基に主にアルキルアルコールがエステル結合した化合物の総称である。アルキル基としては炭素1個のメチルからトリデシルなどの長いもの、アルキル基の分枝が異なる異性体の混合物、アルキル基ではなくベンジル基やシクロヘキシル基のものなど多くの種類がある。現在問題とされている6種類のフタル酸エステルの構造を図1に示す。

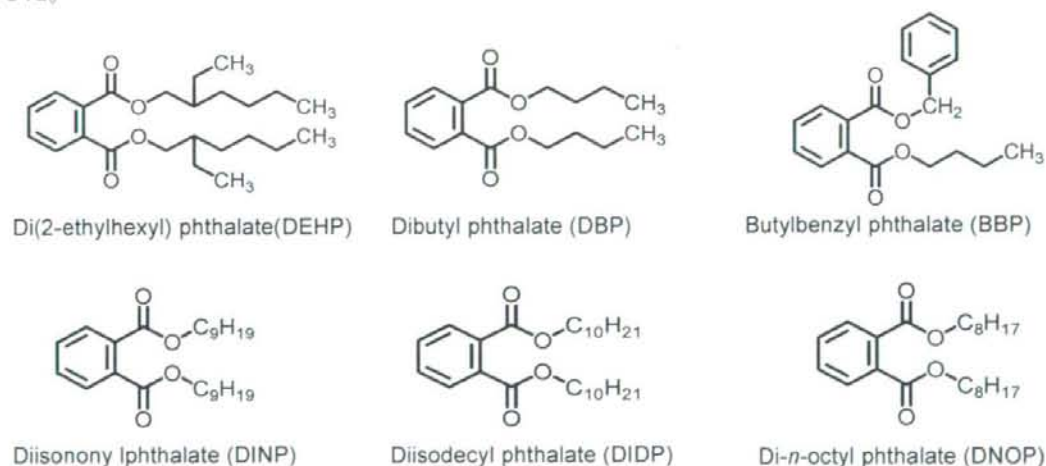


図1 6種類のフタル酸エステルの化学構造

これらの化合物は、樹脂の分子間に入り込み、樹脂の網状構造を形成する基となるファン・デル・ワールズ結合を弱めることにより、樹脂に柔軟な性質を与えることから、可塑剤として使用される。ビニル系合成樹脂、セルロースエステル、ゴムなどに添加されるが、中でもポリ塩化ビニルに繁用される。フタル酸エステルとポリ塩化ビニルは極めて相溶性がよく、製品に対して60%まで様々な濃度で添加することにより、多様な柔軟性を持つポリ塩化ビニルを作ることができる。

フタル酸エステルを含有する軟質のポリ塩化ビニルは、建築用の床材、壁紙、農業用ビニルフィルム、電線被覆材、家具や衣料品などの合成レザー、医療用の輸液バッグや輸液チューブ、靴、バッグ、ビニル傘、レインコート、書籍表紙など広範囲に使用されており、一部は玩具や器具・容器包装にも使用されている。

フタル酸エステル類のうち最も生産量が多いのはDEHP(201,227トン)、次いでDINP(106,503トン)であり、この2者で可塑剤の生産量の大半を占める。そのほかにDBP(2,613トン)、DIDP(6,261トン)、BBP(2,000トン)などである(生産量は2005年)。

## 2. フタル酸エステル問題の経緯

フタル酸エステルは、50年以上も前から主に塩化ビニル樹脂の可塑剤として世界的に広く利用されてきた。

最初に汎用されたのはDBPであったが、1970年代に環境汚染が問題となった。水生生物に対して毒性があり、しかも安定で分解しにくい性質のため、環境に蓄積し地球上を広く範囲に汚染していることが判明した。

そのため、1970年代半ばには、DBPより分解性が高いDEHPが使用されるようになった。その後1980年頃にDEHPの発がん性が疑われた。そのため、食品用途のポリ塩化ビニル

製ラップフィルムはDEHPからアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)やアジピン酸ジイソノールに切り替えた。一方、玩具ではDINPに切り替えが進められたが、一部でDEHPもそのまま使用された。しかし、それ以外の建築、農業、日用品などの分野では、その後もDEHPが専ら使用されてきた。

1990年代には内分泌かく乱作用を持つ化学物質が問題となり、DEHP、BBP、DBPなどのフタル酸エステル類も候補物質のリストに名前が挙げられた。

さらに1997年、環境保護団体グリーンピースが世界各国の玩具について調査し、軟質ポリ塩化ビニル製玩具の多くがDINPやDEHPを10~40%含有することを報告した。

そこで、乳幼児の玩具由来のフタル酸エステルの暴露量を明らかにため、1998年にはオランダのKonemannら、カナダのプロジェクトチーム、米国のConsumer Product Safety Commission(CPSC)のBabichらが、乳幼児のmouthing行動と玩具からのフタル酸エステル溶出量をもとに、乳幼児の推定暴露量を報告した。

それらをもとに、EUの科学委員会は、フタル酸エステルを含有する軟質ポリ塩化ビニル製玩具が子供の健康に有害であると結論した。また、米国の消費製品安全委員会(CPSC)は、製造業者に対してがらがらや歯固めにフタル酸エステルを添加しないように要求した。さらに、オーストリア、デンマーク、スウェーデンなどでは乳幼児が口に入れる玩具への使用禁止措置をとった。

そこで、EUは1999年に3歳以下の子供の口に入れることを意図された玩具・育児用品に対する6種類のフタル酸エステルの使用を暫定的に禁止した。

また、2002年には我が国でポリ塩化ビニル製の指定玩具にDEHPの使用を禁止し、口に接触することをその本質とする玩具には

DINP も禁止することを、法令改正により正式に定めた。

その後、2005年にはEUが玩具・育児用品へのDEHP、DBP、BBPの使用を禁止、そのうち子供が口にするものについてはDINP、DIDP、DNOPの使用も禁止するフタル酸エステル指令を出し、2007年から実施された。

さらに2008年には米国で玩具・育児用品へのDEHP、DBP、BBPの使用禁止、子供が口にするものについてはDINP、DIDP、DNOPの暫定的な使用禁止も決めた。

先進各国が6種類のフタル酸エステルの規制を導入したことから、日本としても現行の玩具へのフタル酸規制のあり方の見直しが行われることとなった。

### 3. フタル酸エステル類の安全性

フタル酸エステル類の安全性については、これまで様々な角度から検討されてきた。内容は一般毒性、発ガン性、生殖毒性、野生生物への影響等多岐にわたっているが、ラット、マウスの雄の精巣重量の減少や精細管萎縮、妊娠率の低下など生殖器系や生殖機能に影響を及ぼすこと、及び肝臓や腎臓への毒性が知られている。

DEHPは、フタル酸エステル類の中では最も低用量でセルトリ細胞の空洞化などの精巣毒性や不妊、出生率の低下などの生殖毒性、次世代での腎、精巣重量の低下や精細管上皮の損傷などの発生毒性が報告されている。耐容一日摂取量(TDI)は、精巣及び生殖毒性をもとにEUでは $37 \mu\text{g}/\text{kg}$  体重/day(1998)、我が国では $40\sim 140 \mu\text{g}/\text{kg}$  体重/day(2000)と設定されている。

また、フタル酸ジイソノニル(DINP)は次世代試験において出生仔の体重増加抑制が認められており、比較的高用量での発生毒性が報告されている。また、肝、腎の比重量の増加や肝細胞肥大、高濃度投与では腎腫瘍の

有意な増加も認められている。TDIは、肝臓毒性をもとにEU、我が国ともに $150 \mu\text{g}/\text{kg}$  体重/day(1998、2000)と設定されている。

BBP及びDBPは、DEHPと同様に精巣毒性や生殖発生毒性が報告されており、また弱いエストロゲン様作用も報告されている。

一方、DIDP及びDNOPは、DINPと同様に精巣毒性や生殖毒性は高用量でもほとんど認められず、主な標的臓器は肝臓及び腎臓である。

これらの化合物のEUにおけるTDIは、BBP 850、DBP 100、DIDP 250、DNOP 350  $\mu\text{g}/\text{kg}$  体重/day(1998)である。

## 4. 日本における玩具のフタル酸エステル規制

### 4. 1 食品衛生法

#### 1) フタル酸エステルの規制

2000年(平成12年)6月14日の食品衛生調査会毒性部会・器具容器包装部会合同部会において、DEHPのTDI(耐容一日摂取量)について、精巣毒性試験及び生殖発生毒性試験における無毒性量 $3.7\sim 14 \text{mg}/\text{kg}/\text{day}$ をもとに、安全係数として100をとり、 $40\sim 140 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ とされた。また、DINPについても、2年間の混餌投与試験における無毒性量 $15 \text{mg}/\text{kg}/\text{day}$ をもとに、安全係数として100をとりTDIは $150 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ とされた。更に、玩具由来のDEHP又はDINPの乳幼児への暴露に関する推定が行われ、以下がまとめられた。

- ① 乳幼児のMouthing行動において、Mouthing時間が長くなる傾向のあるおしゃぶりがDEHPを含有する塩化ビニル製であった場合には、DEHPのTDIの下限値を超える暴露が生じる可能性がある。
- ② DINPについては、おしゃぶりに使用されたとしてもTDIを超える暴露は現実的にはまず生じないものと考えられるが、極端

な条件を想定すると TDI 近くの暴露が生じる可能性は否定しきれない。

- ③ 通常は玩具以外のものもしゃぶる行動をとる乳幼児が、玩具ばかりをしゃぶると仮定した場合、その玩具が DEHP を含有するポリ塩化ビニル製であれば、暴露量は TDI 値の下限値近く、場合によっては TDI を超える可能性が懸念される。

これらをもとに、2001 年（平成 13 年）7 月 27 日、薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会毒性・器具容器包装合同部会において、食品衛生法の「おもちゃの規格基準」を改定して玩具へのフタル酸エステルの使用を規制することが答申された。

そして、2002 年（平成 14 年）8 月 2 日公布の厚生労働省告示により食品衛生法の「おもちゃの規格基準」が改定され、2003 年（平成 15 年）8 月 1 日を施行日としてフタル酸エステルの規制が開始された。その内容は下記のとおりである。

食品衛生法第 62 条第 1 項において準用する第 7 条第 1 項の規定に基づいて設定された「食品、添加物等の規格基準」中「第 4 おもちゃ A おもちゃ又はその原材料の規格」に次の 2 項が追加された。

- 6 おもちゃには、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)を原材料として用いたポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂を原材料として用いてはならない。
- 7 食品衛生法施行規則第 78 条第 1 号に規定するおもちゃには、フタル酸ジソノニルを原材料として用いたポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂を原材料として用いてはならない。

なお、ここでいう「おもちゃ」とは食品衛生法の「指定おもちゃ」を指している。

食品衛生法のこれらの規格は、玩具へのフタル酸エステル類の使用の一部禁止を世界でも早い段階で法律として正式に定めたもので

あった。

## 2) 指定おもちゃ

前述のようにフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジソノニルの規制は、その対象が「おもちゃ」、すなわち食品衛生法で定める「指定おもちゃ」となっている。

食品衛生法では第 62 条において「食品衛生法の規定（第 6 条、第 8 条、第 10 条、第 11 条第 1 項及び第 2 項、第 16 条から第 20 条まで、第 25 条から第 56 条まで並びに第 58 条から第 60 条まで）は、「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の指定するおもちゃ」（指定おもちゃ）について、これを準用する。」と規定しており、「指定おもちゃ」に食品衛生法で規制が掛けられるようになっている。

そして、この「指定おもちゃ」について、平成 14 年のフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジソノニルの規格が設定された当時は食品衛生法施行規則第 78 条で下記の玩具が指定されていた。

- 1 紙、木、竹、ゴム、革、セルロイド、合成樹脂、金属又は陶製のもので、乳幼児が口に接触することをその本質とするおもちゃ
- 2 ほおづき
- 3 うつし絵、折り紙、つみき
- 4 次に掲げるおもちゃであって、ゴム、合成樹脂又は金属製のもの  
起き上がり、おめん、がらがら、電話が  
ん具、動物がん具、人形、粘土、乗物が  
ん具(ぜんまい式及び電動式のものを除  
く。)、風船、ブロックがん具、ボール、  
ままごと用具

また、同時に出された Q&A において、「乳幼児とは未就学児（6 歳未満）を指す」と記されている。（ちなみに、児童福祉法では、乳児を「満 1 歳に満たない者」、幼児を「満 1 歳から、小学校就学の始期に達するまでの

もの」と定義している。そのため、「乳幼児」は「6歳未満」として運用されることが多い。）

### 3) 指定おもちゃの改定及び運用の変更

2007年6月以降、米国で輸入玩具について塗装から基準値を上回る鉛が検出されたことを理由として、たびたび大規模な玩具回収が行われた。日本でも、その一部の玩具が本社の指示により自主回収され、社会に懸念を与えた。しかし、これらの玩具の多くは食品衛生法違反とはならなかった。その一つの原因として指定おもちゃの対象範囲があげられた。これまでも、厚生労働研究で「指定おもちゃ」の見直しが検討されてきたが、これを契機に見直し作業が加速し、2008年(平成20年)3月31日公布の厚生労働省令により食品衛生法施行規則第78条が改正され、次のように「指定おもちゃ」の範囲が拡大された。

1 乳幼児が口に接触することをその本質とするおもちゃ

2 次に掲げるおもちゃ

アクセサリーがん具(乳幼児がアクセサリーとして用いるがん具をいう。)、うつし絵 起き上がり、おめん、折り紙、がらがら、知育がん具(口に接触する可能性があるものに限り、この号に掲げるものを除く。)、つみき、電話がん具、動物がん具、人形、粘土 乗物がん具、風船、ブロックがん具、ボール、ままごと用具

3 前号のおもちゃと組み合わせて遊ぶおもちゃ

従来の「指定おもちゃ」の材質の制限を撤廃し、全ての材質が対象となった。そのため、繊維製ぬいぐるみや木製乗り物玩具などが新たに指定おもちゃとなった。また、「乗物がん具」について、「ぜんまい式及び電動式のものを除く。」との制限を撤廃した。さらに、指定おもちゃに、「アクセサリーがん具(乳幼児が

アクセサリーとして用いるがん具をいう。))」、「知育がん具(口に接触する可能性があるものに限る。))」、「前号のおもちゃと組み合わせて遊ぶおもちゃ」が追加された。

この改定により新規に「指定おもちゃ」になった玩具についても、2008年(平成20年)10月1日以降に製造・輸入されたものはフタル酸エステル類の規制が適用されることになる。

また、改定規格基準の施行(平成20年10月1日)に合わせて、法第62条の解釈が変更され、同条項の「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おもちゃ」は、従来の解釈のように6歳未満を対象とした玩具に限られるものではなく、6歳以上を対象とした玩具であっても、乳幼児が接触し遊ぶ可能性があるものについては「指定おもちゃ」に該当することとされた。この解釈の変更に伴って「指定おもちゃ」と判断された玩具についてもフタル酸エステルの規制が適用されることになった。

## 4. 2 玩具業界の自主規制

社団法人日本玩具協会は、1971年(昭和46年)10月から玩具安全事業(「玩具安全(ST)基準」・「玩具安全(ST)マーク制度」)を発足させた。

この制度は、同協会と玩具企業がSTマーク使用許諾契約を締結し、同協会が指定する検査機関で玩具の試験を行い、ST基準に合格(基準適合性を確認)した場合に当該玩具にSTマークを付すことができるという制度である。また、STマーク使用許諾契約を締結した事業者は、万一の事故の場合に備えて賠償補償制度に加入することが義務付けられている。

ST基準は三部から構成されており、第1部は機械的・物理的安全性、第2部は可燃安全性、第3部が化学的安全性となっている。そ



のうち第3部は、食品衛生法の玩具規制全てと、自主的に定める上乗せ基準からなる。

2003年(平成15年)8月の食品衛生法のフタル酸エステル規制実施の際は、それに先立ち2002年9月から同様の要求事項を盛り込むST基準改定を行い、即時実施し、2003年4月から完全実施した。

更に上乗せ規制として、DINPについては、口に入れることを本質とする玩具だけでなく3歳未満対象の玩具すべてについて使用を禁止しており、また、おしゃぶり・歯固めについてはポリ塩化ビニルの使用そのものを禁止している。

## 5. EUにおける玩具のフタル酸エステル規制

欧州には、玩具の安全に関して1988年に施行された、包括的な「玩具安全指令」(Council Directive 1988/378/EEC)があるが、その中にはフタル酸エステル類の規制は盛り込まれていない。フタル酸エステル類の玩具への規制は、別途、欧州委員会決定・指令によってなされている。

### (1) 暫定規制

1999年12月の「欧州委員会決定」(Commision Decision 1999/815/EEC)において、玩具・育児用品のうち、3歳以下の子供の口に入れることを意図されたもの(intended to be placed in the mouth by children)で、ポリ塩化ビニル製のものについては、6種類のフタル酸エステル(DINP、DEHP、DBP、DIDP、DNOP、BBP)を1種類以上含むものの販売を禁止するという決定がなされた。これは3ヶ月間の暫定規制であり、以降20回以上にわたって更新された。

### (2) 恒久規制

欧州連合内のデンマーク、スウェーデンなどでフタル酸エステル類の禁止措置を実施したことから、製品の域内各国への自由な移動

を確保するために加盟各国の規制を整合する必要が生じた。そこで、欧州委員会は、2005年12月に「特定の危険物質・調合品の販売の制限に関する規制の整合化のための指令」(Council Directive 76/769/EEC)の第22次改定指令(Directive 2005/84/EC)(以下「フタル酸指令」という)を発出した。

この指令により、加盟各国は2007年1月16日までに所要の法令を整備し、玩具・育児用品について6種のフタル酸エステルの規制を実施することとなった。なお、規制の対象が玩具・育児用品であるため、規制は上記の「玩具安全指令」によらず、「特定の危険物質・調合品の販売の制限に関する規制の整合化のための指令」の改定の体裁をとったものと思われる。

この指令は① DEHP、DBP、BBP を合計して0.1%以上含む玩具・育児用品の製造・販売を禁止 ② DINP、DIDP、DNOP を合計して0.1%以上含む「子どもが口にする玩具・育児用品」(which can be placed in the mouth)の製造・販売を禁止するものである。

DEHP、DBP、BBP については、規制の根拠は毒性評価(生殖毒性)によっているが、DINP、DIDP、DNOP については、科学的知見は不足又は相反しているが、潜在的リスクは排除できないので、予防原則により規制を行うと説明されている。

また、規制対象となる材質はポリ塩化ビニルに限定せず、可塑化された材質(可塑剤を加えて柔らかくした材質)全てに広げられた。

さらに、「子どもが口にする玩具・育児用品」(which can be placed in the mouth)については、欧州委員会から解釈についての「Guidance Document」が示されている。それによると、「口にする」とは、「実際に口に運び、吸ったり噛んだりできるように口の中に留まる(keep)」ことを意味し、「舐める」ことができるだけでは該当しないとされている。

更に、口にできるかどうかは「玩具の部分」単位で判断し、「玩具」または「玩具の部分」の3辺のサイズがいずれも5cmを超える場合には、形状により例外はあるが基本的には「口にできる」には該当しないとされている。そして、19種類の玩具・育児用品の例を示して、「口にできる」に該当する箇所を示している。

この恒久規制はそれまでの暫定規制と比べて、玩具の対象年齢が3才未満から14歳未満に引き上げられ、また口に入れることを意図していない玩具も対象となるなど大幅に規制強化された。

なお、この規制は、遅くとも2010年1月16日までに再評価が行われることになっている。

## 6. 米国における玩具のフタル酸エステル規制

### 6.1 カリフォルニア州におけるフタル酸エステル規制法

欧州での玩具・育児用品へのフタル酸エステル規制の動きを受けて、米国では市・州レベルでこれら製品についてのフタル酸エステル規制の動きが始まった。

そして、2007年10月14日にカリフォルニア州フタル酸法が承認された。施行は2009年1月1日である。玩具・育児用品のフタル酸エステル規制は次のとおりである。

- ① DEHP、DBP、BBP を0.1%以上含む玩具・育児用品の製造・販売の禁止。
- ② DINP、DIDP、DNOP を0.1%以上含む「3歳未満の子どもが口にできる玩具・育児用品」(toys which can be placed in the mouth) の製造・販売の禁止。

### 6.2 消費者用製品安全改善法

2007年6月以降、米国では、塗装からの鉛、磁石の脱落などにより、大規模な玩具の回収という事態が発生した。玩具の安全に対する

米国社会の強い懸念を背景に、2008年8月14日、消費者用製品安全改善法(Consumer Product Safety Improvement Act: CPSIA)が公布・施行された。同法には、安全規制のある子供用の消費者用製品全般に係る措置(例:一般適合宣言書:GCC)が盛り込まれているが、そのほかに米国材料試験協会(ASTM)の玩具安全規格の強制規格としての法的地位の付与など、すぐれて玩具及び育児用品に特化した規制が規定されている。この規制のひとつがフタル酸エステルの規制である。

CPSIAのフタル酸エステルの規制は、12歳以下を対象とする玩具と3歳以下を対象とする育児用品について、次のフタル酸エステルを含有する製品の販売を禁止するものである。

- ① DEHP、BBP、DBP をそれぞれ0.1%以上含有するもの
- ② 「子供が口にできる玩具」について、DINP、DIDP、DNOP をそれぞれ0.1%以上含有するもの(暫定禁止)

なお、「口にできる」については、欧州のフタル酸指令と同様の解釈が示されている。また、②項の暫定禁止については、「慢性毒性諮問会議(Chronic Hazard Advisory Panel)」を設置し、DINP、DIDP、DNOP等の毒性を最長で3年以内に調査することとなっている。

CPSIAは米国消費者用製品安全委員会(CPSC)が施行準備に当たり、玩具・育児用品へのフタル酸エステル規制は法施行後180日(2009年2月10日)で実施された。

しかし、適用除外品目が法定されていないため、接触不可能な内部の電子部品や電気コード等に使用されたプラスチックなどもDEHP等が含まれてはならないことになるなど、施行間際になっても課題が残されていた。また、中小企業が多い子供向け製品業界には負担が重く実施準備が十分整っていなかったことから、施行直前の1月30日に、鉛含有量、フタル酸、ASTM規格(強制規格)について、

第三者認証と一般適合証明書(GCC)に係る規定の適用を1年間延期することとした(One year Emergency Stay)。但し、規制そのものは予定どおり実施された。

なお、2月5日に、連邦地裁(ニューヨーク南地区)はCPSC総評議員(General Counsel)の「フタル酸エステルの規制は2009年2月10日以前に製造された製品については適用しない」という意見を覆す(overturn)裁定を行った。実施7日前の急な変更であったため、米国玩具協会は、実施前日(2月9日)に「今晚真夜中に店の棚に置かれている玩具全てを検査することはできない」旨の声明を発表している。

また、CPSCは施行前日午後6時にフタル酸エステルの試験方法を公表した。それによるとフタル酸エステルの含有量は玩具の全重量比で求めることになっており、塗膜や製品内部の電線などについて基準不適合となる懸念を緩和している。

## 7. 玩具におけるフタル酸エステル等の使用実態

ポリ塩化ビニル製玩具中のフタル酸エステル含有量については、1990年代後半に多くの調査が行われた。当時の調査では、ポリ塩化ビニル製玩具の可塑剤で最も多く使用されていたのはDINPであり、70%の玩具から平均30%という高濃度で検出された。次いで、DEHPが検出率29%、平均含有量16%、DBPが検出率22%、平均含有量8%であった<sup>1)</sup>。

その後、1999年にはEUの暫定規制、2002年には我が国のDEHP及びDINPの禁止措置、2005年のEUの恒久規制、さらに2008年の米国における規制と続いたことから、玩具の可塑剤、特にフタル酸エステル類の使用実態は大きく変化したものと推測された。

そこで、2008年7月～12月にST申請のためにST検査の指定検査機関に持ち込まれた

ポリ塩化ビニル製玩具及び玩具の一部75検体(No.1～75)、並びに百元ショップで購入した13検体(No.76～88)について、フタル酸エステル類6種類(DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP)の使用の有無及びそれらのおよその含有量を調査した。百元ショップで購入した幼児が使用する可能性があると考えられる製品の中には、年齢表示のないものまたは6才以上と表示されたものも含まれる。その結果を表1に示す。

最も検出頻度が高かったのはDNOPで19検体(検出率21.6%)から検出された。これらの玩具はすべてST申請品であり、主に空気入れ玩具や人形などであった。含有量もかなり多く、主可塑剤として使用されたものと考えられる。DNOPは1990年代後半や2000年代初めの調査では検出されておらず、DINPやDEHPからより安全性の高いDNOPに切り替えられたものと推測される。

次に検出頻度が高かったのはDEHPで9検体(10%)から検出された。そのうち6検体は百元ショップの製品で対象年齢が表記されていないか6才以上となっているが、絵柄のついたポーチややわらかいボールなどであり、指定玩具の対象となる可能性がある製品であった。

一方、ST審査で持ち込まれた玩具ではリモコンのパーツ、キーボード、食玩(おまけ)のホース部分の3検体からDEHPが検出された。これら3検体はST基準不適合により輸入されず、日本の市場には出まわらなかった。

DINPはポーチ、キーホルダーなど7検体(8%)から検出された。1990年代には玩具の可塑剤として最も多く使用されていたが、使用頻度、含有量ともに大きく低下していた。DINPは食品衛生法では口に入れることをその本質とするおもちゃ、またST基準ではそれに加えて3才未満の玩具全般のPVC製品について使用が禁止されている。しかし、それ以

表1. ポリ塩化ビニル製玩具中のフタル酸エステル6種類の調査(2008.7~12)

No.	玩具名	対象年齢	フタル酸含有量(%)					
			DBP	BBP	DEHP	DNOP	DINP	DIDP
1	ぬいぐるみ人形	3才以上	-	-	-	-	-	-
2	フィギュア	3才以上	-	-	-	-	-	-
3	ボールA	3才以上	-	-	-	-	-	-
4	ボールB	3才以上	-	-	-	-	-	-
5	ボールC	3才以上	-	-	-	-	-	-
6	電話セット	3才以上	-	-	-	-	-	-
7	魚セット	3才以上	-	-	-	-	-	-
8	ホルダー	8才以上	-	-	-	-	-	-
9	風呂セットA	2才以上	-	-	-	-	-	-
10	風呂セットB	2才以上	-	-	-	-	-	-
11	乗り物パーツ		-	-	-	-	-	-
12	ボール		-	-	-	-	-	-
13	リモコンパーツ		+	-	+++	-	++	++
14	キーボード		-	-	+	-	-	-
15	乗り物		-	-	-	-	-	-
16	ボール		-	-	-	-	-	-
17	粘土遊びパーツ		-	-	-	-	-	-
18	ストラップ人形		-	-	-	-	++	-
19	フィギュア		-	-	-	-	-	-
20	人形		-	-	-	-	-	-
21	人形目玉		-	-	-	-	-	-
22	パソコンコード		-	-	-	-	-	-
23	電車吸盤		-	-	-	-	-	-
24	シャボン玉セット		-	-	-	-	-	-
25	ボール		-	-	-	-	-	-
26	PVCパーツ		-	-	-	-	-	-
27	フィギュア		-	-	-	-	+	-
28	バッグ		-	-	-	-	-	-
29	電車セット		-	-	-	-	-	-
30	飛行機セット		-	-	-	-	-	-
31	フィギュア		-	-	-	-	-	-
32	トランプ		-	-	-	-	-	-
33	キャラクター人形		-	-	-	-	-	-
34	タッチパネルコード		-	-	-	-	-	-
35	吸盤		-	-	-	-	+	-
36	トランプケース		-	-	-	-	-	-
37	人形		-	-	-	-	-	-
38	人形パーツ		-	-	-	-	-	-
39	人形(塗膜)		-	-	-	-	-	+
40	乗用車		-	-	-	-	-	-
41	スキャナーコード		-	-	-	-	-	+
42	恐竜、コード		-	-	-	-	-	+
43	吸盤		-	-	-	-	-	+
44	フィギュア		-	-	-	-	-	-
45	フィギュア		-	-	-	-	-	-
46	人形A		-	-	-	+++	-	-
47	人形B		-	-	-	-	-	-
48	人形C		-	-	-	-	-	-
49	浮き輪 シート部		-	-	-	+++	-	-
50	フール シート部		-	-	-	+++	-	-
51	ダブルストッパーA		-	-	-	+++	-	-
52	水抜き栓A		-	-	-	+	-	-
53	ホース部		-	-	-	-	-	-
54	シート部		-	-	-	-	-	-
55	ダブルストッパーB		-	-	-	+	-	-
56	水抜き栓B		-	-	-	+	-	-
57	浮き輪 シート部		-	-	-	-	-	-
58	ダブルストッパー		-	-	-	+++	-	-