

### 3. 装置

液体クロマトグラフ (HPLC) : 1200 series、Agilent Technologies 製

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) : Voyager、Thermo Fisher Scientific 製

液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC/MS) : Quattro Ultima Pt、Waters 製

### 4. 試験溶液の調製

#### (1) ソックスレー抽出法 (メタノール)

食品衛生法の規格試験 (公定法) に準じ、細切した試料 1.0 g を円筒ろ紙に入れ、ソックスレー抽出器を用いてメタノール 100 ml で 8 時間抽出した。ろ過し、メタノールで試料とフラスコを十分洗い、ろ液と洗液をあわせた抽出液を濃縮して約 1 ml としたものを試験溶液とした。

#### (2) ソックスレー抽出法 (アセトン)

抽出溶媒にアセトンを用い、前項に準じて操作して約 1 ml まで濃縮したものを、窒素ガスを吹き付けて乾固後メタノールで 1 ml としたものを試験溶液とした。

#### (3) 浸漬抽出法

細切した試料 1.0 g とメタノール 20 ml を 50 ml の共栓付フラスコに入れ、密栓をして約 40 °C で一夜浸漬した。ろ過し、メタノールで試料とフラスコを十分洗い、ろ液と洗液をあわせた抽出液を濃縮し 1 ml としたものを試験溶液とした。

### 5. 2-メルカプトイミダゾリンの検出及び定量

#### (1) TLC

① 公定法に従い、各試験溶液の 10  $\mu$ l をシリカゲル薄層プレートに塗布した。対照に 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 I を 10  $\mu$ l 塗布し、展開溶媒として酢酸エチル・ベンゼンの混液 (5 : 1) 及び酢酸エチ

ル・メタノール・アンモニア水・水の混液 (30 : 2 : 1 : 1) を用いて展開した。溶媒先端が原線より約 10 cm の高さに上昇したとき展開をやめ、風乾した後、2,6-ジクロロキノクロロイミドエタノール試液を噴霧し、120 °C で 10 分間加熱し、スポットを観察した。

② ①と同様に各試験溶液 10  $\mu$ l をシリカゲル薄層プレートに塗布し、展開溶媒としてエタノールを用いて展開し、以下①と同様に処理した。

#### (2) HPLC

各試験溶液に水を加えて 2 倍希釈 (50% メタノール溶液) とし、攪拌後 0.45  $\mu$ m のフィルターでろ過したものを HPLC 用試験溶液とし、以下の測定条件により測定した。得られたピーク面積をもとに、2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 II の検量線により定量を行った。

##### HPLC 条件

カラム : ZOLRBAX Eclipse XDB-C18 (4.6 mm i.d.  $\times$  150 mm、粒径 5  $\mu$ m)、(株) Agilent Technologies 製

カラム温度 : 40 °C

移動相 : 水-メタノール (9:1)

流速 : 1 ml/min

検出器 : UV (230 nm)

注入量 : 5  $\mu$ l

### 6. 2-メルカプトイミダゾリンの確認

#### (1) GC/MS

GC/MS マススペクトルにより確認した。

##### GC/MS 条件

カラム : VF-5HT (0.25mm i.d.  $\times$  30m、膜厚 0.1  $\mu$ m) Varian 製

カラム温度 : 150°C—5°C/min—200°C

注入口温度 : 250°C

インターフェース温度 : 250°C

キャリアーガス : He、1.0 ml/min

注入量：1  $\mu$ l  
イオン源温度：250 $^{\circ}$ C  
イオン化電圧：70eV  
測定モード：SCAN ( $m/z$ : 10-500)

## (2) LC/MS

LC/MS マススペクトルにより確認した。

### LC/MS 条件

カラム：Inertsil ODS-3 (2.1 mm i. d.  $\times$  100 mm、粒径 5  $\mu$ m)、(株) ジーエルサイエンス製

カラム温度：40  $^{\circ}$ C  
移動相：水-メタノール (9:1)  
流速：0.2 ml/min  
イオン化法：ESI (-)  
キャピラリー電圧：2.5 kV  
イオン源温度：120  $^{\circ}$ C  
脱溶媒温度：400  $^{\circ}$ C  
脱溶媒ガス流量：N<sub>2</sub> 650 L/hr  
コーンガス流量：N<sub>2</sub> 50 L/hr  
コーン電圧：25 V  
測定モード：SCAN ( $m/z$ : 50-150)  
注入量：5  $\mu$ l

## C. 結果及び考察

### 1. 2-メルカプトイミダゾリンの検出・定量

#### (1) TLC

公定法記載の展開溶媒である酢酸エチル・ベンゼンの混液 (5:1) 及び酢酸エチル・メタノール・アンモニア水・水の混液 (30:2:1:1)、及び衛生試験法注解<sup>1)</sup>記載のエタノールのいずれを用いても2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 I 及び試験溶液 (10  $\mu$ g/ml 以上) の確認は可能であった。公定法の比較対照液は 20  $\mu$ g/ml であるが、標準溶液 I をメタノールにより希釈した 10  $\mu$ g/ml 溶液も確認可能であった。

Rf 値は酢酸エチル・ベンゼンでは 0.4、酢酸エチル・メタノール・アンモニア水・水で 0.65、エタノールでは 0.65 であった。

#### (2) HPLC

2-メルカプトイミダゾリンを HPLC で分析するための諸条件について検討した。検出波長については、2-メルカプトイミダゾリンは UV238 nm に極大吸収があるが、検出波長はより妨害物の影響の少ない UV230 nm とした。

カラムに ZOLRBAX Eclipse XDB-C18、移動相にメタノールを用いて分離条件について検討したところ、メタノールで調製した標準溶液 I は検出可能であった。しかし試験溶液を測定したところ、同時に抽出された添加剤による妨害が認められたため、移動相について検討を行った。

2-メルカプトイミダゾリンは水にも溶解する (2g/100ml) ことから移動相の水の比率を高め、水-メタノールの比を (9:1) とすることで脂溶性の添加剤の出現を遅らせることとした。しかし、試験溶液がメタノール 100% の場合、移動相と組成が大きく異なるため、ピーク割れの現象が生じる。そこで試験溶液に水を加えて 2 倍に希釈し 50% メタノールとしたところ良好なピークが得られ、妨害ピークは見られなかった。またこの操作により脂溶性の添加剤が析出し、ろ過することにより除去され、試験溶液が精製される効果もあった。

HPLC クロマトグラムを図 1 に示した。水を 50% 含有する 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 II の検量線は相関係数 0.999 と良好であった (図 2)。また定量限界は 1  $\mu$ g/ml であり、TLC の 5 倍以上の高感度であった。

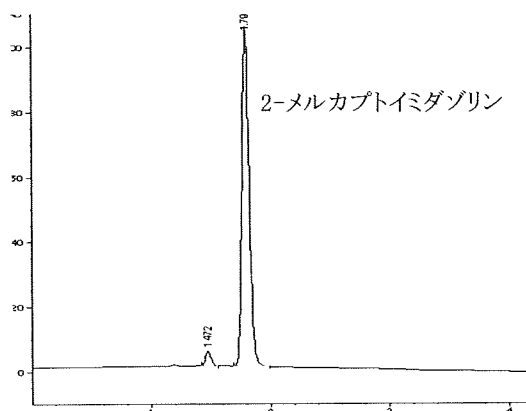


図1 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液Ⅱ (水 50%) の HPLC クロマトグラム, 濃度: 10  $\mu\text{g/ml}$

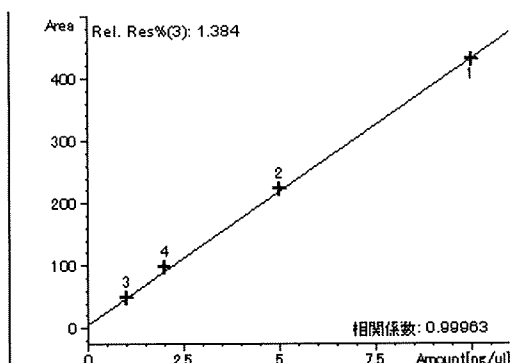


図2 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液Ⅱ (水 50%) の検量線, 濃度: 1, 2, 5, 10  $\mu\text{g/ml}$

## 2. 試験溶液調製法の検討

試験溶液の調製法の検討では、2-メルカプトイミダゾリンを0.3、0.5及び0.8部配合した3種類のクロロプレンゴムシートを用い、またHPLC法で定量することにより、

下記の方法を比較検討した。

公定法ではソックスレー抽出器を用いてメタノール約45mlで8時間抽出を行うこととなっている。この方法に準じて試験を行うこととしたが、下記については一部変更した。試料の形状について特に記載はないが、抽出効率が上がるよう細切した。またソックスレー抽出器として一般的な大きさの器具(外径30mmの円筒ろ紙が入るもの)を使用したところ、溶媒量が45mlでは還流しないことから100mlとした。また抽出溶媒として、衛生試験法注解<sup>1)</sup>で使用しているアセトンについても比較を行った。

また、ソックスレー抽出法は特殊な装置が必要であり、抽出操作中は注意している必要がある。そこで操作が簡便な浸漬抽出法について検討した。試料は細切し、メタノールを加え40℃で一夜浸漬抽出を行った。

表1に示すように、2-メルカプトイミダゾリンはいずれの方法においても0.3部の試料からは検出されず、0.5部の試料から2~3.6  $\mu\text{g/ml}$ 、0.8部の試料から28.0~48.0  $\mu\text{g/ml}$  検出された。2-メルカプトイミダゾリンは加硫促進剤であり製造過程で加硫促進反応に消費され分解するため、0.3部試料は全て消失、0.5部試料で少量残り、0.8部試料では過量分が残ったものと考えられる。

表1 各調製法による試料測定結果

		抽出法		
		ソックスレー法		浸漬法
溶媒		メタノール	アセトン	メタノール
試料	0.3部	ND	ND	ND
	0.5部	3.6 $\pm$ 1.2	2.0 $\pm$ 1.8	2.4 $\pm$ 0.2
	0.8部	42 $\pm$ 4.2	28 $\pm$ 4.4	48 $\pm$ 6.8

Mean $\pm$ SD, 単位  $\mu\text{g/ml}$ ,  
n=3, ND: 定量限界以下

ソックスレー抽出法におけるメタノール抽出とアセトン抽出を比較すると、2-メルカプトイミダゾリンは前者の方が1.5倍以上多かった。またアセトン抽出では図3のメタノール抽出に比べて、共存する脂溶性添加剤の抽出量が多く妨害があり、図4のようにHPLCクロマトグラムにおいて2-メルカプトイミダゾリンとの分離が不十分であった。以上より抽出溶媒は、アセトンよりメタノールの方が適当であった。

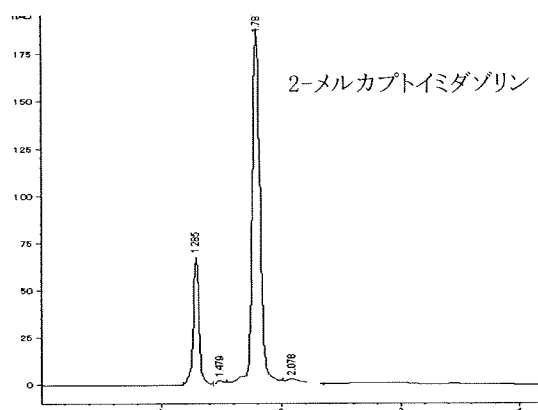


図3 メタノール抽出試験溶液（水50%）のHPLCクロマトグラム、濃度：19  $\mu\text{g/ml}$

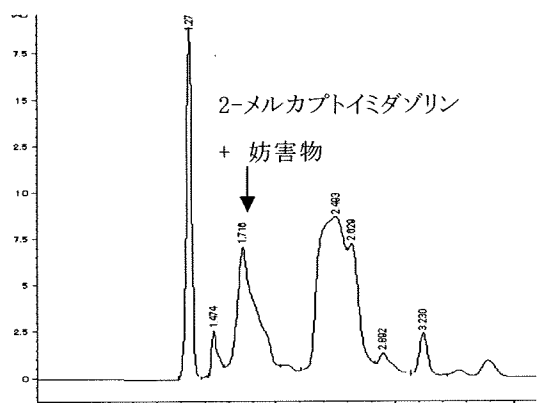


図4 アセトン抽出試験溶液（水50%）のHPLCクロマトグラム

次に、抽出溶媒としてメタノールを用いたソックスレー抽出法と浸漬抽出法の抽出量を比較すると、0.5部及び0.8部試料では、ソックスレー法 3.6、42  $\mu\text{g/ml}$ 、浸漬抽出法 2.4、48  $\mu\text{g/ml}$  とほぼ同等であった。以上より試験溶液調製法としては、簡便性

の面から浸漬抽出法が適当であると考えられた。

そこで、浸漬抽出法における2-メルカプトイミダゾリンの抽出時間について検討を行った。0.8部試料では一夜放置で測定値が42  $\mu\text{g/ml}$ であったが、さらに2昼夜及び6昼夜放置後に測定し、2-メルカプトイミダゾリンの残量を調べたところ、9.7及び3.5  $\mu\text{g/ml}$ であった(表2)。一夜放置で合計抽出量の76%が抽出されていることから、一夜放置でほぼ十分であると考えられた。

表2 試料及び残渣測定結果

一夜放置	42 $\pm$ 1.8
残渣(2日放置)	9.7 $\pm$ 0.9
残渣(4日放置)	3.5 $\pm$ 0.7

試料0.8部、抽出溶媒メタノール、Mean $\pm$ SD、単位  $\mu\text{g/ml}$ 、n=3

### 3. 2-メルカプトイミダゾリンの確認

#### (1) GC/MS

GC/MSについてはカラムに無極性のVF-5HTを用いて検討した。2-メルカプトイミダゾリンは沸点が347 $^{\circ}\text{C}$ と高いためピークが小さくテーリングがありピーク形状は不良であった。しかしSCANモードで標準溶液Iをメタノールにより希釈した5  $\mu\text{g/ml}$ の標準溶液及び10  $\mu\text{g/ml}$ 以上を含有する試験溶液で2-メルカプトイミダゾリン標準溶液の主なフラグメントイオンである102、73、104に対応するものが試験溶液でも見出され、マススペクトルによる確認が可能であった。(図5,6)。しかし水を加えていない試験溶液を使用するため、脂溶性の添加剤を多く含有しており、妨害の可能性もあった。

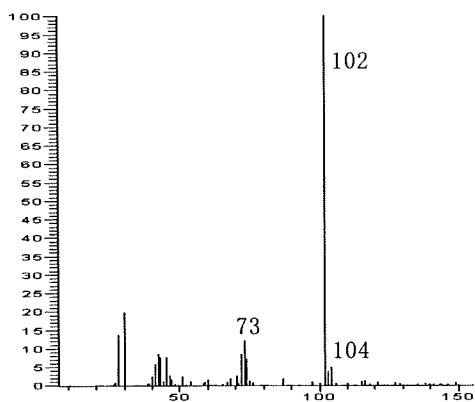


図5 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 I の GC/MS スペクトル, 濃度:  $10 \mu\text{g/mL}$  (メタノール希釈)

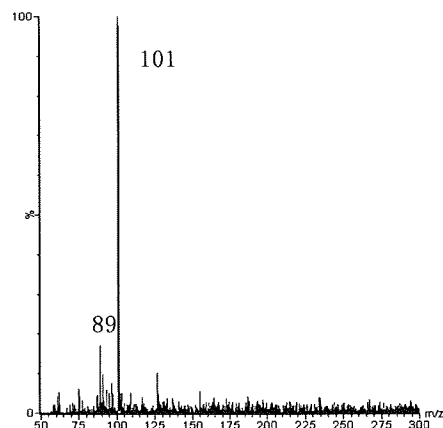


図7 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 II の LC/MS スペクトル, 濃度:  $10 \mu\text{g/ml}$

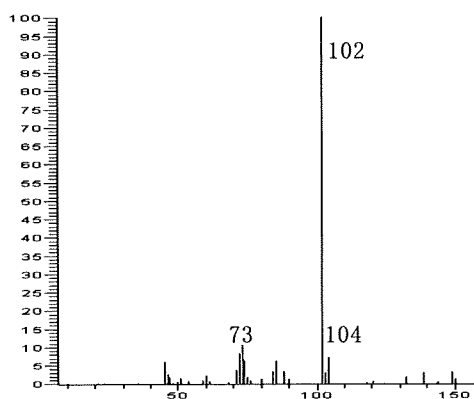


図6 試験溶液の GC/MS スペクトル, 濃度:  $40 \mu\text{g/mL}$

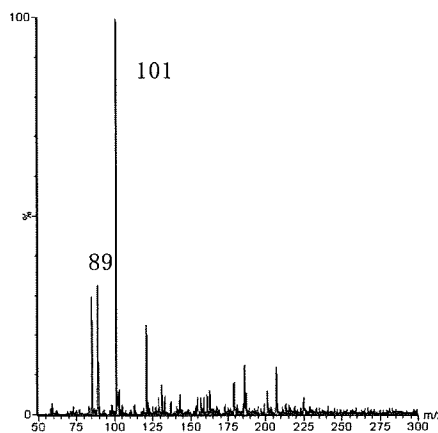


図8 試験溶液の LC/MS スペクトル, 濃度:  $40 \mu\text{g/ml}$

## (2) LC/MS

LC/MS についてはカラムに Inertsil ODS-3 を用いて検討したが、SCAN モードで標準溶液 II の  $1 \mu\text{g/ml}$  及び  $2.0 \mu\text{g/ml}$  以上含有する試験溶液でマススペクトルによる確認が可能であった。また水を加えた試験溶液を使用するため、脂溶性添加剤による妨害が少なかった。図7に標準溶液 II, 図8に試験溶液の LC/MS スペクトルを示した。2-メルカプトイミダゾリン標準溶液の主なフラグメントイオンである 101、89 に対応するものが試験溶液でも見出された。

## D. 結論

食品用の塩素を含むゴム中の2-メルカプトイミダゾリンの測定法及び試験溶液調製法の検討を行った。

測定法については、TLC では公定法記載の展開溶媒及びエタノールのいずれを用いてもメタノールにより希釈した標準溶液 I 及び試験溶液で  $10 \mu\text{g/ml}$  まで検出が可能であったが、測定値を数値化できないため定量ができないなどの問題があった。

HPLC 測定では、移動相を水-メタノール (9:1) とし、またメタノール抽出溶液に水を加えて50%メタノール溶液とすることにより妨害ピークの影響を抑えることができ、

標準溶液Ⅱ及び試験溶液で 2  $\mu$ g/ml まで良好に測定できた。

確認法としては、GC/MS の SCAN モードで試験溶液 10  $\mu$ g/ml、LC/MS の SCAN モードで試験溶液 2  $\mu$ g/ml までマススペクトルの確認が可能であった。

試験溶液の調製法としては、試料を共栓付フラスコに入れメタノール 20 ml を加え密栓し約 40  $^{\circ}$ C で一夜放置する浸漬抽出法により、公定法のソックスレー抽出法とほぼ同等の測定値が得られ、しかも簡便であった。

2-メルカプトイミダゾリン試験法として、浸漬抽出法により試験溶液を調製し、HPLC で定量、検出された場合は GC/MS、LC/MS のいずれかで確認する方法を確立した。

#### E. 参考文献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解 2005、644 (2005)
- 2) 食品衛生研究会編：食品衛生小六法平成 22 年度版、1743 (2009)

## F. 健康危害情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 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, 50, 230-236 (2009)
- 2) 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, 160-166 (2009)
- 3) Ohno, H. and Kawamura, Y.: Residual analysis of acrylonitrile, 1,3-butadiene and related compounds in acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers for kitchen utensils and children's toys by headspace gas chromatography/mass spectrometry, J. AOAC International, 投稿中
- 4) 尾崎麻子, 大嶋智子, 大垣寿美子, 河村葉子: ポリ乳酸製器具・容器包装の規格試験及びその他溶出物質の検討, 食品衛生学雑誌, 投稿中
- 5) 六鹿元雄, 山口未来, 大野浩之, 河村葉子: ナイロン製品からのモノマーおよび芳香族第一級アミン類の溶出, 食品衛生学雑誌, 投稿中

### 2. 学会発表

- 1) 尾崎麻子, 大嶋智子, 大垣寿美子: ポリ乳酸製器具・容器包装の規格試験及びその他溶出物質の検討, 日本食品衛生学会第98回学術講演会 (2009. 10)
- 2) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子: ほ乳用乳首からのN-ニトロソアミン類の溶出, 日本食品衛生学会第98回学術講演会 (2009. 10)
- 3) 大野浩之, 鈴木昌子: 各種擬似溶媒における食品用器具の蒸発残留物量の調査, 第46回全国衛生化学技術協議会年会 (2009. 11)
- 4) 山田恵里奈, 井之上浩一, 日野知証, 岡尚男, 河村葉子: 食品用ラップフィルムに残留するノニルフェノール分析とその評価, 日本薬学会第130年会 (2010. 3)
- 5) 六鹿元雄, 山口未来, 平原 嘉親, 河村葉子: ポリウレタン製品中のアミン類の分析, 日本食品化学学会第16回学術大会 (2010. 6)
- 6) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 4種擬似溶媒による食品用器具の蒸発残留物量の検討, 日本食品化学学会第16回学術大会 (2010. 6)

## 乳幼児用玩具の規格基準に関する研究 －欧州の改定玩具安全指令について－

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

我が国では、乳幼児用玩具は食品衛生法の「指定おもちゃ」として同法の規定が準用され、「食品、添加物等の規格基準」（厚生労働省告示第 370 号（昭和 34 年））の「第 4 おもちゃ」で具体的な規格基準が定められている。これら規格基準は、年月を経て現状に十分対応出来ない部分も生じてきたが、厚生労働科学研究などをもとに 2006 年には鉛、カドミウムなどの試験法の一部改定、2008 年には指定おもちゃの範囲の大幅拡大、塗膜や金属製アクセサリ玩具からの鉛等の溶出規制の導入など大幅な改定がなされてきた。また、現在、フタル酸エステル規制の拡大が審議されている。しかし、おもちゃの規格基準にはまだ多くの課題があり、玩具の安全性を確保するためには引き続き見直しを進めていく必要がある。

一方、海外でも玩具規制の改定が相次いでいる。2005 年に欧州連合（EU）でフタル酸エステル規制が暫定規制から恒久規制に改められ、2007 年から実施された。2008 年には米国で消費者用製品安全改善法（CPSIA）が発効し、玩具に対する鉛とフタル酸エステルの規制が 2009 年より実施されている。

さらに、2009 年 7 月、EU の「玩具安全指令」（Council Directive 88/378/EEC）が全面改正され、「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」（以下「改定指令」という。）として公布された。従来の指令は 1988 年に制定されたが、20 年以上を経て、新たな玩具の出現、新たな化学物質の使用などがあり、それらに対応するために特に化学物質規制に重点をおいて改正された（2009 年 6 月 18 日採択、同 30 日欧州官報公布、7 月 20 日施行）。

欧州の改定指令は、化学物質に関して① CMR 物質（発ガン性・催奇性・生殖毒性を有する物質）の規制の導入、② アレルギー性のある香料の規制の導入、③ 重金属規制の現行 8 元素から 19 元素への拡大など、化学物質に関する規制が大幅に拡大された。

CMR 物質については、カテゴリー「1A」、「1B」、「2」に分類されるものは、いくつかの例外を除き、原則として玩具への使用が禁止される。これらのカテゴリーには約 900 種類の化学物質が掲載されており、極めて広範な化学物質が規制対象となっている。また、ニトロソアミンが 0.05mg/kg 以上、ニトロソ化可能物質が 1mg/kg 以上のときは、「36 ヶ月未満対象の玩具」または「口にすることが意図された玩具」への使用が禁止される。

アレルギー性のある香料については、55 種類の物質が 100mg/kg を超えた玩具への使用



が禁止され、11種類については100mg/kgを超えて添加されたときは、玩具本体、玩具のラベル、パッケージ、付帯するリーフレットにその名称を記載することが義務付けられる。

重金属については、従来、バイオアベイラビリティ（生物学的利用能）の観点から、アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、セレンの8元素について溶出量の規制値が設けられていたが、改定指令では、アルミニウム、ホウ素、六価クロム、コバルト、銅、マンガン、ニッケル、ストロンチウム、スズ、有機スズ化合物、亜鉛が追加され、規制対象が拡大された。また、玩具から子供への化学物質の暴露量は、各元素のリスク評価から得られたTDI（耐容一日摂取量）を超えてはならないという考えに基づき、各元素の安全性の判断根拠として移行限度値（migration limit）が用いられている。なお、規制値は、玩具の材質の性状（①乾燥した、もろい、粉状の、曲げやすい玩具、②液状の、粘着性の玩具、③剥がれ落とせる玩具）に応じて定められている。

改定指令に基づくこれら化学物質の新たな規制は、施行から4年後の2013年7月20日から実施に移される。

規制対象となる化学物質数が極めて多いため、そのひとつひとつが限度値内にあることを試験によって示すことは不可能である。そこで改定指令は、規制の実施方式に関して、「EC適合宣言」（改定指令第15条）と「技術文書」（同第21条）の作成義務という新たな手法を導入している。安全に関する技術的な評価を行った「技術文書」を基に「EC適合宣言」を作成することになる。特に「技術文書」では、「安全性評価」（Safety Assessment）と「適合性評価」（Conformity Assessment）が重要となる。「適合性評価」は、EN規格等への適合性を検査によって確認するものである。更に、「適合性評価」に加えて「安全性評価」の実施が明示的な義務として規定されている。安全性評価は、化学的な危険性を初め、様々な危険性を製造事業者自らが精査し、それらの危険性に対する潜在的な暴露の可能性を評価するものである。なお、安全性評価においては、必ずしも試験（検査）は求められないが、安全に関する適切な配慮が求められることになる。

CMR物質、アレルギー性のある香料、重金属（19元素）について、どれを適合性評価で対応するのか、又は安全性評価で対応するのかについて、詳細は今後公表されるガイダンス文書の中で示されるものと思われる。現在、EU事務局において改定指令に関するガイダンス文書の策定作業が行われており、また、CEN（欧州標準化機関）においてEN71（欧州玩具安全規格）の改定作業が進められている。実施日に向けて順次公表されていく作業内容を引き続き注視していく必要がある。

一方、米国では、2009年2月に消費者用製品安全改善法（CPSIA）が施行され、鉛の規制強化やフタル酸エステルの規制が導入されるなど、化学物質の規制が大幅に強化された。現在、実施方法等も確立されつつあり、また、慢性毒性諮問パネル（Chronic Hazard Advisory Panel）で暫定禁止とされたフタル酸エステル（DINP、DIDP、DNOP）の毒性の再評価が始まっている。

欧州では新規物質を含む多数の化学物質の規制が盛り込まれており、我が国の規格設定においても参考にすべき点が多い。今後、これら海外での規制の動向を十分に踏まえ、玩具に使用する化学物質の規制について検討していく必要がある。

## 研究協力者

伊藤 洋、半田啓明、小宮山真稔、  
石井敦樹、堀原崇弘、平塚智久、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

若林雄司、渡辺一成、岡田広毅：

(財)化学技術戦略推進機構

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

平原嘉親、阿部 裕：

国立医薬品食品衛生研究所

### A. 研究目的

我が国では、乳幼児用玩具は食品衛生法第62条において、「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」について、食品衛生法の食品、添加物、器具及び容器包装の規定を準用することが定められている。また、それらに基づいて乳幼児用玩具の規格基準が厚生労働省告示第370号(昭和34年)「食品、添加物等の規格基準」の「第4 おもちゃ」に定められている。

これらの規格基準は年月を経て現状に十分対応出来ない部分も生じてきたことから、近年いくつかの改正が行われている。2006年には鉛、カドミウムなどの試験法の改正、2008年には指定おもちゃの範囲が大幅に拡大され、塗膜及び子ども用金属製アクセサリ玩具に対する鉛等の規制が導入された。また、現在、フタル酸エステル規制の範囲の拡大が審議されている。

これらの改正には、平成13年(2001年)から著者らが実施してきた厚生労働科学研究の成果が生かされてきた。

しかし、おもちゃの規格基準にはまだ多くの課題があり、玩具の安全性を確保するためには引き続き見直しを進めていく必要がある。

一方、海外でも玩具規制の改定が相次いでいる。欧州連合(EU)では2005年にフタル酸エステルの規制が暫定規制から恒久規制に改められ、2007年から実施された。また、2008年には米国で消費者用製品安全改善法においてフタル酸エステルと鉛の規制が定められ、2009年より施行された。

さらに、2009年7月には、EUの玩具安全指令(Council Directive 88/378/EEC)が全面改正され、「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」が施行された。従来の指令は1988年に制定されたものであるが、20年以上を経て、新しい時代に対応するように、特に化学物質規制に重点を置いて改正されたものである。

そこで、今年度は我が国の玩具の安全性確保のあり方や規制を考える上で極めて重要となる、この欧州の改定指令について調査を行った。また、米国の玩具安全規制の動向についても調査したので報告する。

### B. 研究方法

EU改定指令については、その原文、欧州委員会ホームページ掲載のオランダ国立公衆健康環境研究所(RIVM)調査報告書などの文献資料、海外検査機関からの情報、更にEUの政策当局者から直接情報を収集した。また、米国の動向については、ホームページ、規制担当者、欧米の玩具関係者などから情報を収集した。

### C. 研究結果及び考察

#### 1. 欧州の玩具安全指令

##### 1) 玩具安全指令改定の背景

EUでは1988年に玩具安全指令(Council Directive 88/378/EEC)を制定し、約20年間、これに基づいて域内の玩具安全行政を実施してきた。しかし、新たな種類の玩具の出現、新たな製造技術の導入などにともない、新たな

化学物質が玩具に使用されるようになってきた。一方で、欧州で販売される玩具の約 80% が輸入品となり、これまでの規制では安全性を確保することが難しくなってきた。このような状況を踏まえて、玩具安全指令が改定されることとなった。

## 2) 改定指令の概要

改定された玩具安全指令は「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」として公布された(2009年6月18日採択、同6月30日欧州官報公布、同年7月20日施行)。

改定指令のうち化学物質に関する項目を別添1に記載し、その概要を下記にまとめた。

前文(21)で、化学物質の新たな安全に関する本質的・要求事項の採択が必要であること、またCMR物質(発ガン性、変異原性又は生殖毒性を有する物質)、アレルギー性物質、特定の金属の使用について、慎重な扱いを課すことが明記されている。

また、前文(22)では特定の化学物質に対して従前の指令が規定した特定の限度値は、化学的知見の発展を考慮して改定されねばならないことが明記されている。

この前文の方針を受けて、改定指令の具体的条項が規定されている。

改定指令第10条第1項は、「加盟国は、玩具が安全に関する本質的な要求事項を遵守していないときは、当該玩具が市場に投入されないよう、必要なあらゆる措置を講ずるものとする」と規定し、その「安全に関する本質的な要求事項」としている。

なお、改定指令は、物理的安全性、可燃安全性、化学的安全性など、改定内容が多岐にわたり、関連規格の制定などの実施準備が必要であることから、公布から2年または4年の2段階に分けて施行される。ただし、化学的安全性に関する改定は、全て4年後の2013

年7月20日から施行されることになっており、この間に、改定指令に関するガイダンス文書の公表やEN規格(EN 71 玩具の安全性)の改定など、必要な作業を進めていくことになる。

## 3) 化学物質規制の中心となる条項

改定指令の「付属書II」のIII項に、化学的安全性に関する要求事項を規定している。これらが改定指令の化学的安全性の中核をなすものであり、その概要を下記に示す。

### III 化学的性質

3. 規則(EC)No1272/2008に基づいてCMR(発癌性、催奇性、生殖毒性を有する物質)のカテゴリ「1A」、「1B」、「2」に分類される化学物質は、玩具、玩具の部品、玩具の微細構造として区分できる部品に使用してはならない。
4. 第3項に拘らず、CMRのカテゴリに分類される化学物質又は混合物であって、付録B第3項に記載されたものは、一定の条件に合致するときは、玩具、玩具の部品、玩具の微細構造として区分できる部品に使用することができる
5. 第3項に拘らず、CMRのカテゴリに分類される化学物質又は混合物であって、付録B第4項に記載されたものは、一定の条件に合致したとき、玩具、玩具の部品、玩具の微細構造として区分できる部品に使用することができる
6. 第3項・4項・5項は、ステンレス・スチール中のニッケル(Ni)には適用しない
8. ニトロソアミンは0.05mg/kg以上、ニトロソ化可能物質は1mg/kg以上のときは、「36ヶ月未満の子供の使用を意図している玩具」、又は「口にすることが意図されたそれ以外の玩具」に使用してはならない

11. 玩具は、「アレルギー性のある香料」(55種類)を含んではならない。これら香料の微量の存在は、それがGMPの下でも技術的に避けることができず、かつ100mg/kgを超えない場合は、許容される。また、11種類のアレルギー性の香料が、玩具又はその部品に100mg/kgの濃度を超えて添加されたときは、玩具、玩具のラベル、パッケージ、付帯するリーフレットに、その名称を記載する
12. 第11項の第1節掲載のリスト「41番から55番の香料」、同項の第3節掲載のリスト「1番から11番の香料」は、一定の条件の下に、匂い嗅ぎ盤ゲーム、化粧キット、クッキングゲームに使用してもよい
13. 19種の金属・金属化合物は、玩具又はその部品からの移行量が、表に規定されている制限値を超えてはならない

#### 4) 化学物質規制の内容

改定指令では、特に化学的特性に関して、① CMR物質の規制の導入、② アレルギー性のある香料の規制の導入、③ 重金属規制の現行8元素から19元素への拡大など規制が大幅に拡大された。

##### (1) CMR物質の規制

CMR物質とはEU規則1272/2008で定める発ガン性、変異原性又は生殖毒性を有する物質を指す。有害性に応じてカテゴリ「1A」、「1B」、「2」に分類される。改定指令では、カテゴリ「1A」、「1B」、「2」に分類されるCMR物質は、原則として玩具への使用が禁止される。

ただし、次の何れかに該当する場合には使用が認められる。

- (a) 指令1999/45又はEU規則1272/2008で規定された濃度以下の場合
- (b) 子供に接触しない場合
- (c) 第46条第3項の手続(付録Aへの格

##### 上げ手続)をとった場合

これらの規制のスキームを表1にまとめた。

これら「1A」、「1B」、「2」のカテゴリには、約900種類の化学物質が収載されており、極めて広範な化学物質規制となっている。

玩具に使用される可能性のある物質を「重金属8元素関連」、「プラスチック、ゴム等の原材料モノマー」、「フタル酸系可塑剤」、

「EN71-9に記載されている有害物質」、「食品衛生法の器具・容器包装の規制対象物質」などとすると、CMR物質のうち発ガン性物質であるカテゴリ「1A」に該当するのは、表2に示す三酸化クロム、クロム酸亜鉛、1,3-ブタジエン、クロロエチレン(塩化ビニル)の4物質である。これらの物質は、指令1999/45又はEU規則1272/2008で規定された濃度を超える使用が禁止される。

また、ニトロソアミン類については、カテゴリ「1B」及び「2」の物質が含まれることから、ニトロソアミンが0.05mg/kg以上、ニトロソ化可能物質が1mg/kg以上のときは「36ヶ月未満の子供の使用を意図している玩具」又は「口にすることが意図された他の玩具」に使用してはならないとされている。

##### (2) アレルギー性のある香料の規制

55種類のアレルギー性のある香料(表3-1)については、100mg/kgの濃度を超えて玩具への使用が禁止されている。

また、11種類のアレルギー性のある香料(表3-2)については、玩具またはその部品に100mg/kgの濃度を超えて添加されたときは、玩具本体、玩具のラベル、パッケージ、付帯するリーフレットにその名称を記載する必要があるとされている。

##### (3) 重金属の規制

従来、バイオアベイラビリティ(生物学的利用能)の観点から、アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、セ

表 1. CMR 物質の規制

[附属書 II] III 化学的性質第 3 項

原則使用禁止

カテゴリー  
1 A  
1 B  
2  
(EU 規則 1272/2008)

例外 (同第 4 項による例外)

化学物質  
カテゴリー 1 A 1 B  
(EU 規則 1272/2008)

混合物  
2011/7/20 ~ 2015/5/31  
カテゴリー 1、2  
(指令 1999/45・67/548)

2015/6/1 ~  
カテゴリー 1 A 1 B  
(EU 規則 1272/2008)



条件

(a) 規定の濃度以下の場合  
2011/7/20 ~ 2015/5/31  
指令 1999/45 による濃度以下  
2015/6/1 ~  
EU 規則 1272/2008 による濃度以下

(b) 子供に接触しない場合

(c) 第 46 条第 3 項の手続をとった場合  
(付録 A への格上げ)

例外 (同第 5 項による例外)

化学物質  
カテゴリー 2  
(EU 規則 1272/2008)

混合物  
2011/7/20 ~ 2015/5/31  
カテゴリー 3  
(指令 1999/45・67/548)

2015/6/1 ~  
カテゴリー 2  
(EU 規則 1272/2008)



(a) 規定の濃度以下の場合  
2011/7/20 ~ 2015/5/31  
指令 1999/45 による濃度以下  
2015/6/1 ~  
EU 規則 1272/2008 による濃度以下

(b) 子供に接触しない場合

(c) 第 46 条第 3 項の手続をとった場合  
(付録 A への格上げ)

表2. EU規則 1272/2008 附属書 VI 表3.1 発ガン性物質 (Carcinogen) カテゴリー1Aのうち玩具に使用される可能性のある物質の例

Index No	化学物質名	EC No	CAS No	分類	Concentration Limits (濃度限度値)
1	chromium (VI) trioxide 三酸化クロム(VI)	215-607-8	1333-82-0	Ox. Sol. 1 Carc. 1A Muta. 1B Repr. 2 Acute Tox. 2 Acute Tox. 3 STOT RE 1 Skin Corr. 1A Resp. Sens. 1 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	STOT SE 3; H335: C ≥ 1 %
2	zinc chromates including zinc potassium chromate クロム酸亜鉛 (塩基性クロム酸亜鉛カリウムを含む)	-	-	Carc. 1A Acute Tox. 4 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	
3	1,3-butadiene, buta-1,3-diene; 1,3-ブタジエン	203-450-8	106-99-0	Flam. Gas 1 Press. Gas Carc. 1A Muta. 1B	
4	vinyl chloride, chloroethylene; クロロエチレン (別名塩化ビニル)	200-831-0	75-01-4	Press. Gas Flam. Gas 1 Carc. 1A	

注1. "STOT SE 3": 特定標的器官毒性(単一曝露)、“H335”: 呼吸器刺激のおそれがあることを意味する。  
注2. 「濃度限度値」が空欄のものは、指令1999/45 又はEU規則1272/2008で規定された濃度を超える使用が禁止される。

表3-1. アレルギー性のある香料の規制

改定指令 付属書Ⅱ 特別な安全要求事項

Ⅲ. 化学的性質 11. 玩具は、次の「アレルギー性のある香料」を含んではならない。

No.	アレルギー性のある香料の名称	CAS Number
1	Alanroot oil (Inula helenium)	97676-35-2
2	Allylisothiocyanate	57-06-7
3	Benzyl cyanide	140-29-4
4	4 tert-Butylphenol	98-54-4
5	Chenopodium oil	8006-99-3
6	Cyclamen alcohol	4756-19-8
7	Diethyl maleate	141-05-9
8	Dihydrocoumarin	119-84-6
9	2,4-Dihydroxy-3-methylbenzaldehyde	6248-20-0
10	3,7-Dimethyl-2-octen-1-ol (6,7-Dihydrogeraniol)	40607-48-5
11	4,6-Dimethyl-8-tert-butylcoumarin	17874-34-9
12	Dimethyl citraconate	617-54-9
13	7,11-Dimethyl-4,6,10-dodecatrien-3-one	26651-96-7
14	6,10-Dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	141-10-6
15	Diphenylamine	122-39-4
16	Ethyl acrylate	140-88-5
17	Fig leaf, fresh and preparations	68916-52-9
18	trans-2-Heptenal	18829-55-5
19	trans-2-Hexenal diethyl acetal	67746-30-9
20	trans-2-Hexenal dimethyl acetal	18318-83-7
21	Hydroabietyl alcohol	13393-93-6
22	4-Ethoxy-phenol	622-62-8
23	6-Isopropyl-2-decahydronaphthalenol	34131-99-2
24	7-Methoxycoumarin	531-59-9
25	4-Methoxyphenol	150-76-5
26	4-(p-Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	943-88-4
27	1-(p-Methoxyphenyl)-1-pentene-3-one	104-27-8
28	Methyl trans-2-butenolate	623-43-8
29	6-Methylcoumarin	92-48-8
30	7-Methylcoumarin	2445-83-2
31	5-Methyl-2,3-hexanedione	13706-86-0
32	Costus root oil (Saussurea lappa Clarke)	8023-88-9
33	7-Ethoxy-4-methylcoumarin	87-05-8
34	Hexahydrocoumarin	700-82-3
35	Peru balsam, crude (Exudation of Myroxylon pereirae (Royle) Klotzsch)	8007-00-9
36	2-Pentylidene-cyclohexanone	25677-40-1

37	3,6,10-Trimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	1117-41-5
38	Verbena oil ( <i>Lippia citriodora</i> Kunth)	8024-12-2
39	Musk ambrette (4- <i>tert</i> -Butyl-3-methoxy-2,6-dinitrotoluene)	83-66-9
40	4-Phenyl-3-buten-2-one	122-57-6
41	Amylcinnamal	122-40-7
42	Amylcinnamyl alcohol	101-85-9
43	Benzyl alcohol	100-51-6
44	Benzyl salicylate	118-58-1
45	Cinnamyl alcohol	104-54-1
46	Cinnamal	104-55-2
47	Citral	5392-40-5
48	Coumarin	91-64-5
49	Eugenol	97-53-0
50	Geraniol	106-24-1
51	Hydroxy-citronellal	107-75-5
52	Hydroxy-methylpentylcyclohexenecarboxaldehyde	31906-04-4
53	Isoeugenol	97-54-1
54	Oakmoss extracts	90028-68-5
55	Treemoss extracts	90028-67-4

(注) これら香料の微量の存在は、それが GMP (Good Manufacturing Practices) の下でも技術的に避けることができず、かつ 100mg/kg を超えない場合は、許容される。

表3-2

次のアレルギー性の香料が、玩具又はその部品に 100mg/kg の濃度を超過して添加されたときは、玩具、玩具のラベル、パッケージ、付帯するリーフレットに、その名称を記載する。

No.	アレルギー性のある香料の名称	CAS Number
1	Anisyl alcohol	105-13-5
2	Benzyl benzoate	120-51-4
3	Benzyl cinnamate	103-41-3
4	Citronellol	106-22-9
5	Farnesol	4602-84-0
6	Hexyl cinnamaldehyde	101-86-0
7	Lilial	80-54-6
8	d-Limonene	5989-27-5
9	Linalool	78-70-6
10	Methyl heptine carbonate	111-12-6
11	3-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	127-51-5



レンの8元素について溶出量の規制値が設けられていた。

改定指令では、アルミニウム、ホウ素、六価クロム、コバルト、銅、マンガン、ニッケル、ストロンチウム、スズ、有機スズ化合物、亜鉛が追加され、規制対象が拡大された。また、移行量の観点から、玩具の材質の性状を①乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具、②液状のまたは粘着性の玩具、③剥がれ落とせる玩具に分類し、それぞれに対応した規制値が定められた(表4)。

#### ① 11元素の追加理由

11元素等が追加された理由は以下の2つの考え方に基づく。

一つ目の理由は、玩具の試験は一般に8元素を対象としてきたため、現在までの調査データでは、それ以外のどのような元素が玩具中に含まれているのか、また、特定の玩具に特定の元素が用いられているか否かについても明らかになっていなかった。そこで、EUが制定した「食品に接触することを意図しているプラスチックに使用してもよい物質」(Food Contact Materials)としてリスト化されたモノマーや添加剤を考慮することとした。2005年にそれらの「Synoptic Document (概要書)」に「アルミニウム、ホウ素、コバルト、銅、マンガン、スズ、有機スズ化合物」が追加された。このうち、有機スズ化合物は、合成樹脂に安定剤として添加されることがあり、また無機スズに比べて毒性はるかに高いことから注意すべきとされている。

二つ目の理由として、欧州共同体内外への廃棄物移送に関する監視・管理に関するEU委員会規制(EEC/259/93, 1993年)に関してオランダの国立公衆衛生環境研究所(RIVM)が行った調査結果を受け、合成材料の使用に起因する廃棄物中の金属リストから「ニッケル、ストロンチウム、亜鉛」が追加された。なお、モリブデン、ジルコニウム、チタンは

毒性が低いので追加元素から除外されている。

改定指令におけるこれら重金属規制については、下記のRIVM調査報告書に詳細に記載されている(<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320003001.pdf>)。

#### ② 許容レベル

従来の指令ではバイオアベイラビリティを基に各元素の許容レベルを設定していた。具体的には、欧州における大人一週間当りの食事からの各元素の摂取量を基にそれぞれの許容量を設定し、それを玩具からの溶出限度値に換算した。

バイオアベイラビリティは、栄養学、薬理学など様々な専門的なバックグラウンドによって解釈が異なっているが、従来の指令では「毒性学的に重要な可溶性抽出物」(the soluble extract having toxicological significance)と定義されている。一方、化学物質毒性等科学諮問委員会(CSTEE)は、「子供の体循環において実際に吸収される全量というより、むしろ吸収される可能性のある玩具中の各元素量」をバイオアベイラビリティの解釈とするように推奨している。

また、バイオアベイラビリティには、表5に示すように、玩具を経口から摂取する段階、基材から化学物質が放出される段階、消化器から化学物質が吸収される段階、代謝されずに体循環に移行する段階など、いくつかの段階がある。上記のCSTEEのバイオアクセシビリティ(生体における接触可能性)は基材から化学物質が放出される段階に相当するものであり、この量(玩具から消化管への移行量)がバイオアベイラビリティの最大値に相当することになる。

全段階のバイオアベイラビリティを正確に測定することは難しいことから、改定指令では重金属の各元素の安全性の判断根拠として、バイオアベイラビリティの替わりに移行限度値(migration limit)を用いることとした。

表4. 重金属(元素)の規制対象物質とその移行量制限値

改定指令 付属書Ⅱ 特別な安全要求事項 Ⅲ.化学的性質

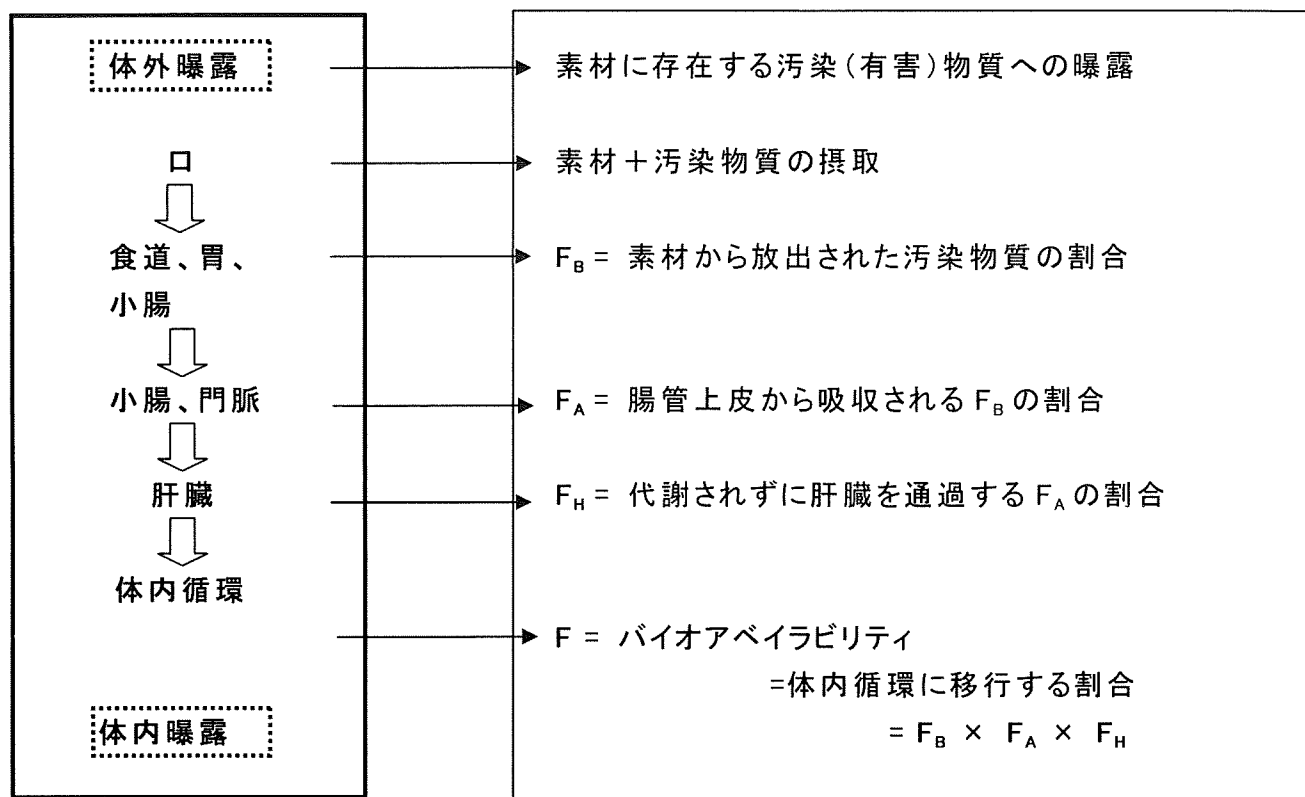
13. 玩具又はその部品からの移行量は、次の制限値を超えてはならない。

元素	乾燥した、もろい、 粉状のまたは曲げ やすい玩具の材質 (mg/kg)	液状のまたは粘着 性の玩具の材質 (mg/kg)	剥がれ落とせる 玩具の材質 (mg/kg)
Al	5,625	1,406	70,000
Sb	45	11.3	560
As	3.8	0.9	47
Ba	4,500	1,125	56,000
B	1,200	300	15,000
Cd	1.9	0.5	23
Cr(Ⅲ)	37.5	9.4	460
Cr(VI)	0.02	0.005	0.2
Co	10.5	2.6	130
Cu	622.5	156	7,700
Pb	13.5	3.4	160
Mn	1,200	300	15,000
Hg	7.5	1.9	94
Ni	75	18.8	930
Se	37.5	9.4	460
Sr	4,500	1,125	56,000
Sn	15,000	3,750	180,000
有機スズ化合物	0.9	0.2	12
Zn	3,750	938	46,000

表5 バイオアベイラビリティの算出

RIVM 調査報告書 4.2.2 図 4-1

玩具素材中の混合物の経口摂取によるバイオアベイラビリティ(F)の各段階



これは、玩具から子供への化学物質の暴露量は、各元素のリスク評価から得られた TDI (耐容一日摂取量) を超えてはならないという考えに基づいたものである。

### ③ 移行限度値の設定

改定指令では各玩具の移行限度値を表 6 のように定めている。

元素毎に設定された TDI の何%を「玩具」による曝露に割り当てるかについては、食品、飲料水、大気等環境からの曝露を全体として考える必要がある。改定指令では、規制する 19 元素等のうち、ヒ素、カドミウム、六価クロム、鉛、水銀、有機錫化合物に関しては TDI の 5%を許容値として割り当て、それに基づいて溶出量の規制値を算出している。上記以外の元素は TDI の 10%が割り当てられている。溶出の規制値の計算方法は下記のとおりである。

$$\frac{\text{TDI の X\% (mg/kg bw/day)} \times \text{体重(kg)}}{\text{1 日の摂取量 (mg/kg)}}$$

(注) X (%)は TDI の割当比率

(注) 3 才未満の小児の体重は 7.5kg

(注) 1 日の玩具の摂取量は、固体、液体、塗膜それぞれ 100mg、400mg、8mg と仮定して計算。

改定指令では、固体、液体、塗膜という玩具の材質の性状に応じて溶出限度値が定められているが、これは、性状毎に異なる 1 日の摂取量を想定して算定しているためである。許容量に本質的な差異はなく、各性状毎に、その限度値と 1 日摂取量を乗ずると同じ数値になる。

なお、RIVM 調査報告書では、「対象年齢 3 歳未満の玩具」と「口に接触する玩具」を分けて移行限度値を提案しているが、改定指令では、規制対象は、玩具全て (対象年齢 14

歳未満) に拡大されている。また、RIVM 調査報告書では銀についても規制することが提案されているが、改定指令では採用されていない。

また、EN71-3 の塩酸を用いた溶出試験は、最悪の暴露ケースとして、胃液で玩具が溶解することを想定した試験法として示されたものである。

### 3) 改定玩具指令の規制の実施方法

新たな規制は、施行から 4 年後の 2013 年 7 月 20 日から実施に移されることになっている (表 7)。

規制は規格値を設定するのみでなく、それを実際にどのように実現するかが重要である。規制対象となる CMR 物質、アレルギー性のある香料、重金属 19 元素は含まれる物質数が極めて多いため、そのひとつひとつが限度値内にあることを試験によって示すことは不可能である。

そこで、改定指令は、規制の実施方式に関して、新たな手法を導入している。すなわち、製造事業者等に対し、その製造等に係る玩具に関して「EC 適合宣言」(改定指令第 15 条)と「技術文書」(同第 21 条)の作成義務を課している。

「EC 適合宣言」は、当該玩具が EC の安全規制全てを遵守していることを宣明するものであり、また、当該文書の作成を通じて、当該玩具の製造業者がその玩具の規制遵守の責任を負うことになる。実際の実施手順としては、安全に関する技術的な評価を行った「技術文書」を基に「EC 適合宣言」が作成されることになる。

「技術文書」では、「安全性評価」(Safety Assessment)と「適合性評価」(Conformity Assessment)が重要である。「適合性評価」は、EN 規格等への適合性を検査によって確認するものである。改定指令では適合性評価に関