

## 1) 酒類及び一般食品

酒類の食品擬似溶媒である20%エタノールを用い40℃10分で蒸発残留物量を求めたところ2~38 µg/mLであり、天然ゴム、ニトリルゴム製ともに現行の規格値の60 µg/mLを超えるものはなく、大部分は規格値の半分以下であった。

一般食品の擬似溶媒である水については今回試験を行わなかったが、現行法で試験が行われており、20%エタノールよりも溶出力が弱く、蒸発残留物量は規格値のほぼ半分以下である。

## 2) 酸性食品

### ①蒸発残留物

酸性食品の擬似溶媒である4%酢酸を用い40℃10分での蒸発残留物量を求めた(表8)。その結果、天然ゴム製手袋では1検体を除くすべての検体で現行の規格値である60 µg/mLを超える溶出量を示し、2検体では428及び513 µg/mLと多かった。ニトリルゴム製手袋では1検体で243 µg/mLと規格値の4倍の溶出量を示した。その他はすべて規格値以下であったが、30 µg/mLを超えるものが5検体存在した。

このように4%酢酸では現行規格の溶出溶

媒である水や20%エタノールに比べて溶出量が高い製品がかなりあることが示された。

### ②金属溶出量

4%酢酸により溶出されるものは一般に金属類であることから、溶出液中の金属類をICPにより同定及び定量した(表9)。

溶出液中の金属類を同定した結果、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)及び亜鉛(Zn)の溶出が確認された。

次に、ICPにより得られた溶出液中の各金属量とその合計量、並びに酢酸塩換算後の合計量を蒸発残留物量と比較した(表9)。金属量を酢酸塩量に換算したのは、4%酢酸による蒸発残留物試験では溶媒を蒸発乾固する際に金属が酢酸塩に変化して残留することが推測されたためである。なお、酢酸塩量は、各金属溶出量にナトリウムは3.6、マグネシウムは5.9、カリウムは2.5、カルシウムは4.0、亜鉛は1.9の係数をかけて求めた。

その結果、いずれの溶出液においてもカルシウムが最も多く存在しており、その溶出量は全体の62~96%を占めていた。カルシウムは主に充填剤として使用された炭酸カルシウムに由来するものと考えられた。また、

表9 4%酢酸溶出液中の酢酸塩量と蒸発残留物量

試料	蒸発 残留物 (µg/mL)	金属溶出量 (µg/mL)							合計 (酢酸塩)	蒸発残留物中 の割合 (%)	
		Na	Mg	K	Ca	Zn	合計	金属		酢酸塩	
天然 ゴム製 手袋	1	31	0.4	ND	3.6	5.2	1.0	10	34	33	108
	2	56	0.2	ND	ND	13	2.9	16	59	29	105
	7	313	0.4	0.7	ND	76	3.4	81	320	26	102
	9	265	0.6	0.3	1.3	57	2.1	62	243	23	92
ニトリ ルゴム 製手袋	1	6	0.4	ND	ND	1.1	ND	1	6	24	92
	10	46	0.6	0.1	ND	9.4	3.5	14	47	29	102
	12	151	0.4	0.3	2.3	33	1.6	37	144	25	96

ND : < 0.1 µg/mL

亜鉛は主に加硫剤として使用される酸化亜鉛由来と考えられた。

溶出した金属量は合計しても1~81 µg/mLであり、蒸発残留物量と比較すると23~33%にすぎなかった。また、カルシウムや亜鉛量を、添加されたと推測される炭酸カルシウムや酸化亜鉛として計算しても蒸発残留物量の半分程度であった。一方、金属量を酢酸塩量に換算すると蒸発残留物量の92~108%となり、いずれの試料においても両者はよく一致した。すなわち、これらのゴム手袋における蒸発残留物の本体は、試料から溶出した金属イオンに酢酸が結合した金属酢酸塩であることが示された。

今回のように酢酸塩を形成しやすい金属を含む溶出液においては、蒸発残留物試験の操作中に酢酸溶液が濃縮され、金属が酢酸塩に変化して残留することになる。そのため、実際の金属の溶出量に比べ3~4倍増加することになる。すなわち、4%酢酸における蒸発残留物量は、試験操作によって生成した人為的な酢酸塩量であり、試料からの溶出物の量を正しく表していない。そのため、4%酢酸による蒸発残留物試験において、酢酸塩を形成しやすい金属を溶出する場合には何らかの是正措置が必要と考えられる。

### ③クロロホルム可溶物

前項で示したように、4%酢酸による蒸発残留物量は金属イオンが酢酸塩になったことにより、実際の溶出量よりはるかに高くなったものであり、しかも手袋から主に溶出したカルシウムや亜鉛は、栄養成分として必須の元素であり、安全性に大きな懸念はない。

食品衛生法の器具・容器包装の規格基準のうち同様な事例と考えられるのが、金属缶の規格にある。天然の油脂を主原料とする塗料であり、塗膜中の酸化亜鉛の含量が3%を超えるものにより内面を塗装した金属缶の蒸発

残留物量について、水による蒸発残留物量が規格値の30 µg/mLを超える場合には、クロロホルム可溶物量を測定し、その量が30 µg/mL以下であればよいという特例措置を定めている。

この特例措置については、経緯等に関する文書が残されておらずその設定の根拠は明らかではないが、以下のように推測される。天然の油脂が主原料で酸化亜鉛が3%を超える塗装から、水により大量に溶出する可能性があるのは主に酸化亜鉛である。しかし、酸化亜鉛は安全性上懸念がない。そこで、溶出物のうち酸化亜鉛以外の主に有機物を規制するため、酸化亜鉛などの無機物は抽出されなくても多くの有機物が抽出されるクロロホルム可溶物量を測定し、その量が蒸発残留物の規格値と同じ30 µg/mL以下であればよいとした。このような金属缶は酸に弱いため酸性食品に使用されることはなく、そのため4%酢酸についての規定は設けられていないと推測される。

手袋からの溶出物についても同様に考えることができるであろう。すなわち、蒸発残留物量が高い場合でも、炭酸カルシウムや酸化亜鉛の溶出であれば安全性に懸念はないことから、クロロホルム可溶物により有機物量が高い場合は不適合とする方策が考えられる。

そこで、蒸発残留物量が多かった手袋についてクロロホルム可溶物量を測定し、溶出液中の有機化合物量を測定した(表8)。その結果、クロロホルム可溶物量は1.0~5.5 µg/mLと少なく、溶出量が高いものでも有機物の溶出は極めて少なくカルシウム等の金属によることが確認された。

または、4%酢酸による蒸発残留物量が高い場合には、溶出液中の金属量を測定し、蒸発残留物中の酢酸塩を金属量に換算して蒸発残留物量とする方法も考えられる。

表 10 手袋のオリーブ油総移行量と代替溶媒における蒸発残留物量

試料	内面処理		オリーブ油	エタノール・イソオクタン	イソオクタン	95%エタノール
			40℃ 10分	25℃ 10分	25℃ 10分	25℃ 10分
天然ゴム手袋	1	厚手 植毛	210	—	—	—
ニトリルゴム	7	中厚手 植毛	<15	22	<5	25
手袋	12	極薄手 パウダー	17	46	<5	43
	14	極薄手 —	<15	38	<5	19

### 3) 油性食品

天然ゴム製手袋 1 検体及びニトリルゴム製手袋 3 検体について、油性食品の擬似溶媒であるオリーブ油を用い 40℃ 10 分での総移行量を求めた（表 10）。

その結果、天然ゴム製手袋では、60℃30 分より低温で時間が短いにもかかわらず依然として 210 µg/mL と高い移行量であった。天然ゴムではワックスやオイルを配合するため、低温で短時間であってもオリーブ油への溶出量は高く、油脂及び脂肪性食品への使用は適当でないことが示された。

一方、ニトリルゴム製手袋のオリーブ油への総移行量は 2 検体で定量限界以下、1 検体で 17 µg/mL と規格値の約 1/4 であり、低温で短時間であれば油性食品に使用しても問題はないと考えられた。

そこで、オリーブ油総移行量試験 40℃ 10 分とほぼ同じ溶出量を得る代替溶媒及び試験条件を検討した。オリーブ油の代替溶媒としては、平成 21 年度に提案したエタノール・イソオクタン（1：1）混液に欧米で汎用されるイソオクタン及び 95%エタノールを加えて検討した。試験時間はオリーブ油と同じ 10 分間、試験温度は安定して保持できる最も低い温度である 25℃とした。

その結果、イソオクタンでの溶出量はいずれも定量限界以下であり、オリーブ油に比べて溶出力が低かった。一方、エタノール・イソオクタン、95%エタノールでの溶出量はオリーブ油のおよそ 2 倍程度とやや高かった。

これは平成 21 年度の研究で示されたように 25℃がオリーブ油 60℃に相当する温度であることによる。そこで、オリーブ油 40℃に相当するためには 25℃よりも低い試験温度を設定する必要があるが、25℃より低い試験温度にすると、温度管理が難しく、試験結果の再現性に問題を生じやすいことから試験法としては適当ではない。一方で、エタノール・イソオクタン 25℃ 10 分の溶出量は、オリーブ油 40℃ 10 分の溶出量の 2.5 倍程度と考えられる。そこで、一般製品と同じエタノール・イソオクタンを用い、25℃ 10 分間で得られた蒸発残留物量を、40℃に対応させるための補正係数として 2 で除したものを、オリーブ油 40℃ 10 分間に対応する溶出量とみなすこととする。補正係数 2 は試験で得られた 2.5 よりもやや厳しいが、試験データも十分に多いとは言えないので、より安全性側の 2 が適当と考えられた。

### 6. 溶出試験前の試料の水洗

現行の溶出試験の試験溶液調製法では、試料を水でよく洗ってから試験に供することとしている。しかし、すべての器具・容器包装が使用前に洗浄されるわけではなく、また、水溶性の化学物質はこの水洗いにより消失したり、水洗いの程度により溶出量が変化するなどの問題が生じる。

合成樹脂製器具・容器包装については平成 22 年度の本研究で検討が行われ、欧州標準規格 EN 1186<sup>6)</sup> に準拠した形で、試料は水で洗

浄せず、綿くずの出ない布またはやわらかいブラシで拭き表面汚染を取り除くこと、ただし水洗してから使用されるものであれば水洗を認めることを提案している。ゴム製器具・容器包装についてもこの提案に従うことが妥当と考えられた。

しかし、手袋については植毛またはパウダー塗布などの内面処理が施されたものが市販されており、製品表面にも植毛やパウダーが付着している。パウダーには主にコーンスターチが使用されており、これまで食品衛生上の問題を生じたという報告はなく、使用前に水洗を促すような表示も見られない。一方、水洗の有無や水洗の程度によるパウダーの残り具合は蒸発残留物試験の結果に大きな影響を及ぼす可能性がある。そこで、天然ゴム及びニトリルゴム手袋を用いて水洗の有無による蒸発残留物量の変化を試験した。ただし、水洗いは流水で30秒とし、溶出溶媒は適量の溶出物を得るために10%エタノールを用いた(表11)。

その結果、水洗により蒸発残留物量は大きく減少し、減少率は56~88%であった。また、パウダーを使用していない一部の製品でも水洗いによる減少が見られた。このことから、水洗いによる蒸発残留物量の減少は製品表面に付着したパウダーや植毛のみでなく、水溶性の化学物質も消失するものと考えられた。

これらの水洗で消失するパウダー、植毛、水溶性化学物質は、手袋を水洗せずに使用した場合には食品に移行すると考えられる。そこで、これらの食品への移行が望ましくないと考えるのであれば、製品を出荷する前に除去しておくか、または水洗してから使用するように表示するべきであろう。

以上のことから、水洗してから使用することが明白な場合や使用前に水洗するように表示がある場合には、適度に水洗を行ったのち試験を実施してもよいが、原則として水洗はしないで試験に供するべきである。

表11 手袋の蒸発残留物量に対する水洗の影響

試料	内面処理	水洗無	水洗有	減少率
NR 厚手	植毛	29.5	7.0	76
NBR 中厚	植毛	8.5	2.0	76
PVC 厚手	植毛	6.5	2.0	69
NR 薄手	パウダー	15.5	4.5	71
NBR 薄手	パウダー	14.5	2.0	86
NR 薄手	処理無し	4.5	2.0	56
NBR 薄手	処理無し	16.5	2.0	88

溶出溶媒：10% EtOH、試験条件：40℃ 10分間

## 7. その他の条件

平成22及び23年度の本研究分担課題の合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上に関する研究では、蒸発残留物試験における食品分類、油脂及び脂肪性食品の溶出量補正係数、溶出量の表記法などについても検討を行い、下記のように提案している。これらはゴム製品においても合意できる内容であり、また、合成樹脂製器具・容器包装とゴム製器具・容器包装の規格基準の整合性が望ましい。そこで、これらの変更については、ゴム製器具・容器包装の規格基準の改正案作成においても受け入れるものとする。

### 1) 食品分類及び溶出溶媒

食品分類については、酸性食品の液性の区分を、現行のpH5.0以下から、食品衛生法の清涼飲料水や容器包装詰加圧加熱殺菌食品で定めるpH4.6以下とする。酒類では現行の溶出溶媒である20%エタノールを超えるアルコール度の酒類については、実濃度またはそれ以上のエタノールで試験を行う。

### 2) 油脂及び脂肪性食品の溶出量補正係数

油脂及び脂肪性食品の試験条件で得られる溶出量は、オリーブ油などの植物油による溶出量に相当することから、多くの脂肪性食品では過大な数値となる。そのため補正係数を導入し、溶出試験で得られた溶出量を補正す

る。補正係数は、油脂類では 1、脂肪性食品では原則として 2、科学的根拠があれば 3~4 とする。ただし、ここでいう油脂とは、植物油脂、動物脂、バター、マーガリン、ショートニングのほか、油脂とほぼ同等の溶出力をもつ油性媒体中の食品（果実、野菜、魚、甲殻類及び軟体動物、肉及びチーズの油漬け、香辛料や調味料の油漬けや油性ペースト）、ナッツペースト、チョコレート、油性ソース（マヨネーズ、マヨネーズベースのソース、その他の油水混合物）を含む。また、ここでいう脂肪性食品とは、食品中または表面の油脂含量が約 20%以上で、上記でいう油脂以外の食品を指す。

### 3) 蒸発残留物の表記

現行の蒸発残留物の表記は試験溶液中の濃度“ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ”であるが、これは溶出溶媒を 1  $\text{cm}^2$  あたり 2 mL 使用した場合の溶出液中の濃度であり、この前提を明記しないと数値の意味を理解することはできない。一方、EU の Overall Migration Test では原則として表面積あたり ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) で表記される。そこで、蒸発残留物は、EU と同様に液比を考慮する必要のない表面積あたりの溶出量“ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ”で表記するのが適切である。

## 8. 規格値について

### 1) 一般のゴム製品

現行のゴム製品の規格値は 60  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (120  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) であるが、今回提案している改正案では試験条件が現行よりもかなり厳しくなる。合成樹脂においても、試験条件が EU とほぼ同等の厳しさになることから、規格値についても EU の Overall Migration Test の溶出限度値 10  $\text{mg}/\text{dm}^2$  と同等である 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  とすることを提案している。

また、欧州連合ではゴム製品についての規制はなく、総移行量試験の規格値は設定されていないが、欧州評議会では乳幼児用製品や一般的な製品が該当するカテゴリ 1 及び 2

については 60  $\text{mg}/\text{kg}$  (100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  に相当)、ドイツ BfR では使用条件ごとに規格値を 100 ~ 500  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  (酸性食品では 500 ~ 1500  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) に設定している<sup>1)</sup>。

現行のゴム製器具・容器包装の規格値は、合成樹脂に比べ高分子構造が緩和で配合剤含量が多いことや器具・容器包装への使用頻度が低いことから合成樹脂製品の 2 倍に設定されている。そこで、改正案においても同様に考えると、合成樹脂製器具・容器包装の 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  に対して 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  が適切である。

### 2) 4%酢酸を用いて規格値を超えた場合

ゴム製品では 4%酢酸を用いた溶出試験において蒸発残留物が高くなることがある。これは、ゴム製品に含まれる炭酸カルシウムや酸化亜鉛に由来することが多い。カルシウムや亜鉛は、安全性に大きな懸念はないことから、4%酢酸による蒸発残留物試験については、以下のいずれかの是正措置が必要と考えられる。

#### ①クロロホルム可溶物の測定

ドイツ BfR では、酸性食品の溶出溶媒として 3%酢酸が用いられているが、無機物が多く溶出することから、3%酢酸での蒸発残留物を他の 5 倍と高く設定しており、別に有機化合物量として他の溶出溶媒の蒸発残留物と同じ規格値を設定している<sup>1)</sup>。有機化合物量は蒸発残留物のうちトルエン・96%エタノール (32 : 68) 混液に溶解する化合物の量としている。この措置は天然油脂の塗料で内面を塗装した金属缶におけるクロロホルム可溶物と同様であると考えられることから、蒸発残留物が 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  を超える場合にはクロロホルム可溶物を測定し、その量が 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下であればよい。

#### ②酢酸カルシウム量の補正

5. 2) ②で述べたように、ゴム製品の 4%酢酸での溶出物は炭酸カルシウムに由来するカルシウムである。しかし、蒸発残留物として定量されるものは操作時に生成した酢酸

カルシウムである。そのため、本来の溶出量に比べ蒸発残留物量が4倍に増加する。そこで、蒸発残留物量が200 µg/cm<sup>2</sup>を超える場合には、溶出液中の金属量を測定し、蒸発残留物中の酢酸塩量を金属量に換算して、その合計が200 µg/cm<sup>2</sup>以下であればよい。

いずれの方法がよいか、来年度さらに検討する予定である。また、この問題はゴム製品だけでなく合成樹脂製品でも生じていると考えられ、合成樹脂製品においても検討が必要と考えられる。

#### D. 結論

食品衛生法で定めるゴム製器具・容器包装の規格基準の見直しを目的として、本年度は食品との接触時間が短いゴム製品について、製品の使用実態にあった食品衛生法の蒸発残留物試験における試験条件の検討を行った。また、手袋については様々の溶出溶媒での蒸発残留物量を測定した。さらに、ゴム製品全般について、蒸発残留物試験におけるその他の条件及び規格値を検討した。

食品との接触時間が短いゴム製品については、30分間の試験時間では実際の食品への移行量に比べて明らかな過大評価となることから、試験時間は、試験温度が保持可能であり安定した結果が得られる10分間が適当と考えられた。また、手袋は手に装着して使用するため、高温で使用することができない。一方、その表面温度は手に密着するため体温とほぼ同じ温度まで短時間で上昇する。そのため、手袋の試験温度は40°Cが適当と考えられた。

国内で流通する手袋の40°C 10分間での蒸発残留物量を測定したところ、4%酢酸における溶出量が多かった。その主な原因は、試料から溶出したカルシウムが試験操作中に変化した酢酸カルシウムによるものであった。そのため、4%酢酸の蒸発残留物試験において規格値を超えた場合にはクロロホルム可溶物量

または酢酸カルシウム量の補正を行った蒸発残留物量により適合判定を行うなどの措置を導入することが必要と考えられた。

また、オリーブ油40°C 10分の代替溶媒及び試験条件を検討した結果、エタノール・イソオクタン(1:1)混液25°C 10分間で試験を行い、得られた溶出量を1/2とした値を、接触時間が短かつ低温で使用される場合の蒸発残留物量とみなすことが適当と考えられた。

ゴム製品の蒸発残留物の規格値については、提案した試験条件が現行よりもかなり厳しくなることやゴムの特性及び使用頻度を考慮し、200 µg/cm<sup>2</sup>が妥当と考えられた。

その他、溶出試験前の試料の水洗の有無、食品分類及び溶出量の表記法については、平成22年度の厚生労働科学研究 合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上に関する研究での検討結果に従い、合成樹脂にならうこととした。

来年度は残された問題に検討を加え、ゴム製器具・容器包装の蒸発残留物試験の改正原案を作成する予定である。

#### E. 参考文献

- 1) ドイツ連邦リスク評価研究所推奨基準, XXI 天然及び合成ゴムをベースとする製品 (2007)
- 2) オランダ法規, 包装・食品用器具規則 第III章 ゴム製品 (2002)
- 3) Council of Europe Resolution RESAP (2004) 4, rubber products intended to come into contact with foodstuffs (2004)
- 4) 中華人民共和国国家標準 GB4806.1-94 食品用ゴム製品の衛生規格(1994)
- 5) Korea Food and Drug Administration, Korea standards and specifications for utensils, containers and packaging for food products (2011)

6) European Committee for Standardization, EN  
1186 Materials and articles in contact  
with foodstuffs - plastics (2002)

H. 知的財産権の出願・登録状況  
なし

F. 健康危害情報  
なし

G. 研究発表  
1. 論文発表  
なし  
2. 学会発表  
なし

## 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究

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 阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所  
研究協力者 渡辺 一成 (財)化学研究評価機構

### 研究要旨

欧州連合（EU）では、2009年7月に玩具安全指令が全面改定され、「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」として施行された。特に化学物質の規制が大幅に強化され、①有害金属の17元素に拡大、②発ガン性（Carcinogenic）、変異原性（Mutagenic）、生殖毒性（Toxic for Reproduction）を有する物質（CMR物質）、③アレルギー性のある香料など数千物質が対象となった。しかし、玩具におけるこれらの膨大な化学物質の使用の有無、市販玩具への残存や溶出に関する知見は極めて少ない。

昨年度はこれらのうち有害17元素について調査を行ったが、本年度はCMR物質のカテゴリー1A及び1Bに属する化学物質である塩化ビニルモノマー、ベンゼン、1,3-ブタジエン、アクリロニトリルについて、市場に流通するポリ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（SBS）等のスチレン系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）等のスチレン系ゴム製玩具中の残存量を測定した。またABS樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具については原料モノマー等として含まれるスチレン等の揮発性物質の残存量も調査した。

ポリ塩化ビニル製玩具69検体では、塩化ビニルモノマーはいずれも定量限界（0.1 µg/g）未滿で検出されなかった。一方、ベンゼンは24検体（35%）から検出され、残存量は0.25~2.1 µg/gであった。ABS樹脂製玩具59検体では1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼンがそれぞれ52、56及び36検体から検出され、残存量は0.04~5.3 µg/g、0.42~55 µg/g及び0.05~2.5 µg/gであった。その他にSBS製玩具1検体からアクリロニトリルが0.17 µg/g検出された。これらの残存が認められたABS樹脂製玩具10検体及びSBS製玩具1検体について水40°C30分の溶出試験を行ったところ、1検体からアクリロニトリルが微量認められたが、その他の溶出は認められなかった。

玩具安全指令ではCMR物質のうちカテゴリー1A、1B及び2に属するものは原則として玩具への使用を禁止しているが、指令1999/45またはEU規則1272/2008で規定された濃度限度値以下での使用は認められている。カテゴリー1A及び1Bの化合物の濃度限度値は0.1%（w/w）（1,000 µg/g）であり、今回検出された塩化ビニルモノマー、ベンゼン、1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルの残存量はいずれも濃度限度値を大きく下回っていた。

ABS樹脂製玩具では、CMR物質以外の揮発性物質としてイソ酪酸ブチル、メタクリル酸メ



チル、1-オクテン、トルエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン及び $\alpha$ -メチルスチレンが検出された。これらは原料モノマー、製造時の溶媒、副生成物または原料の不純物であった。スチレン及びエチルベンゼンでは残存量が 1,000  $\mu\text{g/g}$  以上のものもかなり見られたが、その他はほとんどが 100  $\mu\text{g/g}$  以下であった。

以上の結果から、国内に流通するポリ塩化ビニル、ABS 樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具中の CMR 物質の残存量は欧州連合の玩具安全指令の濃度限度値を大幅に下回っていた。また、その他の揮発性物質については残存量が多いものでも溶出量は微量であったことから、これらの玩具の安全性に懸念はないと考えられた。

#### 研究協力者

津田 博、伊藤 洋、半田啓明、平塚智久、  
小宮山真稔、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

布施智史: (財)化学研究評価機構

相川 泰、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、山口未来

: 国立医薬品食品衛生研究所

#### A. 研究目的

世界的に乳幼児用玩具の安全性規制の見直しが行われ、各国や地域の玩具規制の改定が相次いでいる。中でも欧州連合 (EU) では、2009 年 7 月に玩具安全指令 (Council Directive 88/378/EEC) が全面改定され、「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」として施行された。この玩具安全指令では、特に化学物質の規制が大幅に強化された。主なものは、①有害金属を 17 元素 (Cr は 3 価と 6 価を区分し、有機スズ化合物も含むため 19 項目) に拡大、②発ガン性 (Carcinogenic)、変異原性 (Mutagenic)、生殖毒性 (Toxic for Reproduction) を有する物質 (CMR 物質) への規制の導入、③アレルギー性のある香料への規制の導入などである。対象となる化学物

質の総数は数千物質にのぼり、多くが一般に有害とされている化学物質である。しかし、玩具におけるこれらの使用の有無、残存または溶出に関する知見は極めて少ない。

そのうち、①有害金属 17 元素については、昨年度の本研究において、市場流通玩具からの溶出量を調査した<sup>1)</sup>。そこで今年度は、② CMR 物質のうち、カテゴリー 1A 及び 1B に属し、玩具に残存する可能性の高いものを調査することとした。CMR 物質にはおよそ 900 種類の化合物がある。そのうち、発ガン性のカテゴリー 1A に属し、玩具の原料として使用される可能性があるものとして、平成 21 年度の本研究において、塩化ビニルモノマー及び 1,3-ブタジエンを挙げた<sup>2)</sup>。塩化ビニルモノマーは主にポリ塩化ビニルの原料モノマーとして使用される。1,3-ブタジエンは弾性を付与するモノマーで、様々な共重合体が作られる。玩具に使用される主なものは、合成樹脂であるアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマーであるスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合 (SBS)、スチレン・ブタジエンブロック共重合 (SBC)、スチレン・エチレン・ブタジエン-スチレンブロック共重合 (SEBS)、スチレン系ゴムであるスチレン・ブタジエンゴム (SBR) 等がある。

その他に、カテゴリー1Aの物質のうちベンゼンが原料中の不純物として、または製造過程で混入する可能性があり、カテゴリー1BのアクリロニトリルがABS樹脂等の原料モノマーとして使用される。

以上のことから今年度は市場に流通するポリ塩化ビニル製玩具中の塩化ビニルモノマー及びベンゼン残存量とABS樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー、SBR等の玩具中の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン残存量を測定した。

またABS樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー、スチレン系ゴム等の玩具には原料モノマーとしてスチレン、溶媒や不純物としてエチルベンゼン、トルエン等の揮発性物質が残存することから、これらも調査した。

さらに、残存量が多かった製品については、食品衛生法のおもちゃの規格基準に準じて水40°C30分の溶出試験を行った。

## B. 研究方法

### 1. 試料

玩具およびその部品：ポリ塩化ビニル69検体、ABS樹脂59検体、SBS7検体、SBC1検体、SEBS1検体、スチレン系熱可塑性エラストマー3検体、SBR1検体、スチレン系ゴム1検体。試料の種類、対象年齢及びST（玩具安全、Safety toy）マークの有無を表1-1及び1-2に示した。なお、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴムは、組成に関する情報が十分ではなく詳細は不明である。

ABS樹脂製シート：2検体、ポリオレフィン等衛生協議会より供試された。

### 2. 試薬

#### 1) 標準品

本研究に用いた標準品及び内標準物質の化

学名、略号、CAS番号、純度および販売元を表2に示した。

#### 2) 試薬

*N,N*-ジメチルアセトアミド：特級、東京化成工業（株）製及びHPLC用、シグマアルドリッチ社製

メタノール：HPLC用、メルク社製

*p*-ジクロロベンゼン：純度98%以上、東京化成工業（株）製

#### 3) 標準溶液

塩化ビニルモノマー標準溶液：1, 10及び50 µg/mL エタノール溶液

ベンゼン標準原液：1,000 µg/mL メタノール溶液

ベンゼン標準溶液：ベンゼン標準原液1 mLにメタノールを加え100 mLとした（10 µg/mL）。

1,3-ブタジエン及び1,2-ブタジエン標準原液：1,000 µg/mL メタノール溶液

アクリロニトリル標準原液：1,000 µg/mL メタノール溶液

1,3-ブタジエン及びアクリロニトリル混合標準溶液：1,3-ブタジエン標準原液及びアクリロニトリル標準原液を混合し、メタノールで適宜希釈した。

イソブチロニトリル標準原液：イソブチロニトリル標準品1 gにメタノールを加えて10 mLとした（100,000 µg/mL）。

*p*-ジエチルベンゼン標準原液：*p*-ジエチルベンゼン標準品100 mgに*N,N*-ジメチルアセトアミドを加えて10 mLとした（10,000 µg/mL）。

1,3,5-トリメチルベンゼン標準原液：1,3,5-トリメチルベンゼン標準品100 mgに*p*-ジクロロベンゼンを加えて10 mLとした（10,000 µg/mL）。

ベンゼン、イソ酪酸メチル、メタクリル酸メチル、1-オクテン、トルエン、4-ビニル-1-

表1-1 試料一覧(ポリ塩化ビニル)

番号*1	種類	対象 年齢*2	ST マーク*2	番号*1	種類	対象 年齢*2	ST マーク*2
PVC1	人形	-	-	PVC36	人形用 小物	7歳以上	有
PVC2	カード	-	-	PVC37	小物パーツ	-	-
PVC3	人形	-	-	PVC38	小物パーツ	-	-
PVC4	人形	3歳以上	有	PVC39	小物パーツ	-	-
PVC5	空気物 パンチング	3歳以上	有	PVC40	小物パーツ	-	-
PVC6	人形	15歳以上	無	PVC41	小物パーツ	-	-
PVC7	人形	-	-	PVC42	小物パーツ	-	-
PVC8	人形	-	-	PVC43	小物パーツ	-	-
PVC9	人形	-	-	PVC44	小物パーツ	-	-
PVC10	人形	-	-	PVC45	小物パーツ	-	-
PVC11	扮装用 衣装	3歳以上	有	PVC46	小物パーツ	-	-
PVC12	扮装用 衣装	3歳以上	有	PVC47	ジャングル ジム	2歳以上	有
PVC13	人形	6歳以上	有	PVC48	人形	3歳以上	有
PVC14	人形	15歳以上	無	PVC49	人形	3歳以上	有
PVC15	人形	6歳以上	有	PVC50	人形	3歳以上	有
PVC16	人形	3歳以上	有	PVC51	人形	3歳以上	有
PVC17	人形	3歳以上	有	PVC52	人形	3歳以上	有
PVC18	人形	3歳以上	有	PVC53	人形	3歳以上	有
PVC19	人形	3歳以上	有	PVC54	ボール	3歳以上	有
PVC20	人形	3歳以上	有	PVC55	起き上がり 人形	3歳以上	有
PVC21	人形	6歳以上	有	PVC56	掃除機	3歳以上	有
PVC22	人形用 小物	3歳以上	有	PVC57	人形	1.5歳以上	有
PVC23	人形用 小物	3歳以上	有	PVC58	人形	3歳以上	有
PVC24	人形用 小物	3歳以上	有	PVC59	人形	3歳以上	有
PVC25	車	6歳以上	有	PVC60	人形	3歳以上	有
PVC26	車	3歳以上	有	PVC61	人形	3歳以上	有
PVC27	車	3歳以上	有	PVC62	ソード	3歳以上	有
PVC28	車	3歳以上	有	PVC63	ボール・ 吸盤	3歳以上	有
PVC29	人形	6歳以上	有	PVC64	ボール	1.5歳以上	有
PVC30	人形	6歳以上	有	PVC65	シャボン玉 容器	3歳以上	有
PVC31	人形	6歳以上	有	PVC66	アーム リング	1.5歳以上	無
PVC32	人形	6歳以上	有	PVC67	お面	3歳以上	有
PVC33	人形	6歳以上	有	PVC68	ケース	3歳以上	有
PVC34	ベーゴマ	6歳以上	有	PVC69	カバー	6歳以上	有
PVC35	貯金箱	3歳以上	有				

\*1 PVC: ポリ塩化ビニル, \*2: 不明もしくは記載なし

表1-2 試料一覧(ABS、SBS、エラストマー、スチレン系ゴム等)

番号	種類	対象 年齢	ST マーク	番号	種類	対象 年齢	ST マーク
ABS1	知育玩具	3か月以上	有	ABS38	ストラップ	-	無
ABS2	携帯玩具	6か月以上	有	ABS39	マジック ハンド	3歳以上	有
ABS3	ラトル	3か月以上	有	ABS40	ホイッスル	3歳以上	有
ABS4	ラトル	3か月以上	有	ABS41	パズル	6歳以上	無
ABS5	歯がため	3か月以上	有	ABS42	乗り物玩具	3歳以上	有
ABS6	知育玩具	6か月以上	有	ABS43	乗り物玩具	3歳以上	有
ABS7	知育玩具	1.5歳以上	有	ABS44	乗り物玩具	3歳以上	有
ABS8	知育玩具	-	-	ABS45	知育玩具	6歳以上	有
ABS9	ストラップ	-	-	ABS46	乗り物玩具	6歳以上	有
ABS10	キャラクター	-	-	ABS47	乗り物玩具	6歳以上	有
ABS11	キャラクター	-	-	ABS48	知育玩具	6歳以上	有
ABS12	知育玩具	3歳以上	-	ABS49	知育玩具	6歳以上	有
ABS13	知育玩具	3歳以上	-	ABS50	乗り物玩具	6歳以上	有
ABS14	キャラクター	3歳以上	-	ABS51	乗り物玩具	6歳以上	有
ABS15	キャラクター	-	-	ABS52	キャラクター	-	-
ABS16	キャラクター	-	-	ABS53	キャラクター	-	-
ABS17	キャラクター	-	-	ABS54	乗り物玩具	3歳以上	有
ABS18	アクセサリ	3歳以上	無	ABS55	乗り物玩具	3歳以上	有
ABS19	お風呂玩具	3歳以上	有	ABS56	乗り物玩具	3歳以上	有
ABS20	乗り物玩具	3歳以上	有	ABS57	乗り物玩具	3歳以上	有
ABS21	乗り物玩具	3歳以上	有	ABS58	パズル	8歳以上	有
ABS22	マイク	3歳以上	有	ABS59	パズル	8歳以上	有
ABS23	電話玩具	3歳以上	有	SBS1	ラトル	3か月以上	有
ABS24	知育玩具	1.5歳以上	有	SBS2	歯がため	3か月以上	有
ABS25	知育玩具	3歳以上	有	SBS3	ラトル	3か月以上	有
ABS26	小物パーツ	-	-	SBS4	ストラップ	6歳以上	有
ABS27	小物パーツ	-	-	SBS5	ストラップ	6歳以上	有
ABS28	小物パーツ	-	-	SBS6	ストラップ	6歳以上	有
ABS29	小物パーツ	-	-	SBS7	知育玩具	6歳以上	有
ABS30	小物パーツ	-	-	SBC1	ラトル	3か月以上	有
ABS31	小物パーツ	-	-	SEBS1	知育玩具	6歳以上	有
ABS32	小物パーツ	-	-	エラスト マー1	歯がため	3か月以上	有
ABS33	小物パーツ	-	-	エラスト マー2	歯がため	3か月以上	有
ABS34	小物パーツ	-	-	エラスト マー3	歯がため	3か月以上	有
ABS35	小物パーツ	-	-	SBR1	乗り物玩具	6歳以上	有
ABS36	ラケット	5歳以上	無	スチレン 系ゴム1	歯がため	3か月以上	有
ABS37	キャラクター	6歳以上	無				

-: 不明もしくは記載なし

表2 標準品及び内標準物質

化学名	CAS 番号	純度 (%)	発売元 <sup>*1</sup>	保持時間 (分) <sup>*2</sup>	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)	定量限界	
							残存量 (µg/g)	溶出量 (µg/g)
塩化ビニルモノマー及びベンゼン標準品								
塩化ビニルモノマー <sup>*3</sup>	75-01-4	>95	A	4.3	62	64	0.02	-
ベンゼン <sup>*4</sup>	71-43-2	>95	A	11.5	78	77	0.04	-
1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質標準品								
1,3-ブタジエン <sup>*4</sup>	106-99-0	>95	B	6.1	54	39, 53	0.005	0.001
アクリロニトリル <sup>*4</sup>	107-13-1	>99.8	C	10.7	53	52	0.005	0.0025
ベンゼン	71-43-2	>99	D	13.2	78	52	0.01	0.001
イソ酪酸メチル	547-63-7	>95	E	13.6	43	71, 41	0.01	0.001
メタクリル酸メチル	80-62-6	>99.8	F	14.1	69	41	0.01	0.0025
1-オクテン	111-66-0	>95	E	14.9	55	70	0.01	0.001
トルエン	108-88-3	>99.5	G	15.0	91	92	0.01	0.001
4ビニル-1-シクロヘキセン	100-40-3	>95	F	15.8	79	54, 91	0.01	0.001
エチルベンゼン	100-41-4	>99	F	16.3	91	106	0.01	0.001
<i>p</i> -キシレン	106-42-3	>98	E	16.4	91	106	0.01	0.001
スチレン	100-42-5	>99	E	16.8	104	78	0.01	0.001
イソプロピルベンゼン	98-82-8	>98	E	17.0	105	120, 91	0.025	0.001
プロピルベンゼン	103-65-1	>97	E	17.4	91	102, 105	0.01	0.001
$\alpha$ -メチルスチレン	98-83-9	>98	E	17.7	118	117, 91	0.01	0.001
内標準物質								
1,2-ブタジエン <sup>*4</sup>	590-19-2	>95	B	7.2	54	53, 39	-	-
イソブチロニトリル	78-67-1	>99	F	13.1	68	42	-	-
1,3,5-トリメチルベンゼン	108-67-8	>97	F	17.4	105	120	-	-
<i>p</i> -ジエチルベンゼン	25340-17-4	>99	E	18.3	105	117, 120	-	-

<sup>\*1</sup>A: 関東化学(株), B: 林純薬工業(株), C: AccuStandard, D: 国産化学(株), E: 和光純薬工業(株), F: 東京化成工業(株), G: シグマアルドリッチ, <sup>\*2</sup>塩化ビニルモノマー及びベンゼン標準品はGC/MS測定条件①、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質標準品はGC/MS条件②の保持時間, <sup>\*3</sup>エタノール溶液 (1, 10, 50 µg/mL), <sup>\*4</sup>メタノール溶液 (1,000 µg/mL)

シクロヘキセン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン及び $\alpha$ -メチルスチレン標準原液：ベンゼン、イソ酪酸メチル、メタクリル酸メチル、1-オクテン、トルエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン及び $\alpha$ -メチルスチレン標準品をそれぞれ10 mgとり、*N,N*-ジメチルアセトアミドもしくは*p*-ジクロロベンゼンを加えて各10 mLとした(各1,000 µg/mL)。

その他の揮発性物質標準溶液：ベンゼン、イソ酪酸メチル、メタクリル酸メチル、1-オクテン、トルエン、4-ビニル-1-シクロヘキセ

ン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン及び $\alpha$ -メチルスチレン標準原液を混合し、*N,N*-ジメチルアセトアミドもしくは*p*-ジクロロベンゼンで適宜希釈したものをその他の揮発性物質標準溶液とした。

ABS樹脂製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の残存量測定用内標準溶液：1,2-ブタジエン標準原液、イソブチロニトリル標準原液及び*p*-ジエチルベンゼン標準原液各1 mLを混合しメタノールで10 mLとした(1,2-ブタジエン：100 µg/mL、イソブチロニトリル：10,000 µg/mL、*p*-ジエチルベンゼン：1,000 µg/mL)。

スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の残存量測定用内標準溶液：1,2-ブタジエン標準原液、イソブチロニトリル標準原液及び1,3,5-トリメチルベンゼン標準原液各1 mLを混合しメタノールで10 mLとした(1,2-ブタジエン：100 µg/mL、イソブチロニトリル：10,000 µg/mL、1,3,5-トリメチルベンゼン：1,000 µg/mL)。

ABS樹脂製の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の溶出量測定用内標準溶液：1,2-ブタジエン標準原液1 mL、イソブチロニトリル標準原液50 µL及び*p*-ジエチルベンゼン標準原液1 mLを混合しメタノールで10 mLとした(1,2-ブタジエン：100 µg/mL、イソブチロニトリル：500 µg/mL、*p*-ジエチルベンゼン：1,000 µg/mL)。

### 3. 装置及び器具

ヘッドスペースサンプラ-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (HS-GC/MS) :  
G1888-6890-5973、HP7694-6890-5973 または 7697A-7890A-5975C 以上 Agilent Technologies 社製

ヘッドスペースバイアル：20 ml 容、セプタム：直径 20 mm、テフロン (PTFE) /シリコーン製、アルミキャップ：アルミクリンピックキャップ 以上 Agilent Technologies 社製

### 4. HS-GC/MS 測定条件

#### 1) HS 操作条件

①ポリ塩化ビニル製玩具の塩化ビニルモノマー及びベンゼンの残存量 オープン温度：90°C、加熱時間 60 分、サンプルループ温度：

110°C、トランスファーライン温度：120°C、注入時間：0.5 分、サンプル注入量：1 ml、サンプルループフィル時間：0.1 分、サンプルループ平衡時間：0.1 分

②ABS樹脂製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の残存量 オープン温度：90°C、加熱時間 60 分、サンプルループ温度：110°C、トランスファーライン温度：150°C、その他の条件は①と同じ

③スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の残存量 オープン温度：140°C、加熱時間 60 分、サンプルループ温度：150°C、トランスファーライン温度：150°C、その他の条件は①と同じ

④ABS樹脂製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の溶出量 オープン温度：40°C、加熱時間 30 分、サンプルループ温度：80°C、トランスファーライン温度：200°C、その他の条件は①と同じ

#### 2) GC/MS 測定条件

①ポリ塩化ビニル製玩具の塩化ビニルモノマー及びベンゼンの残存量

カラム：CP-PoraBOND Q (25 m×0.25 mm i.d., 膜厚 3 µm, Agilent Technologies 社製)、カラム温度：80°C (1 min)-10°C/min-250°C (10 min)、注入口温度：200°C、トランスファーライン温度：230°C、キャリアーガス：ヘリウム 1.2 mL/min (定流量)、注入量：1.0 µL、注入モード：パルスドスプリット 注入時パルス圧 18.9 psi, スプリット比 10:1、イオン化電圧：70 eV、測定モード：SIM

②ABS樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の残存量及び溶出量

カラム:DB-624 (60 m×0.25 mm i.d., 膜厚 1.4 µm, Agilent Technologies 社製)、カラム温度:40°C (7 min)-20°C/min-250°C (5 min)、注入口温度:220°C、トランスファーライン温度:250°C、キャリアーガス:He 1.2 mL/min(定流量)、注入量:1.0 µL、注入モード:スプリット(10:1)、イオン化電圧:70 eV、測定モード:SIM

## 5. 試験方法

### 1) ポリ塩化ビニル製玩具の塩化ビニルモノマー及びベンゼンの残存量

細切した試料 0.5 g をヘッドスペースバイアルにはかり、*N,N*-ジメチルアセトアミド 2.5 mL を加えてただちに密栓した。このバイアルを常温で時々振り混ぜながら一晩静置して試料を十分に膨潤させた後、HS-GC/MS により測定した。

### 2) ABS樹脂製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の残存量

細切した試料 0.5 g をヘッドスペースバイアルにはかり、*N,N*-ジメチルアセトアミド 2.5 mL 及び内標準溶液 5 µL を加えただちに密栓した。このバイアルを常温で時々振り混ぜながら一晩静置して試料を溶解させた後、HS-GC/MS により測定した。

### 3) スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の残存量

細切した試料 0.1 g をヘッドスペースバイアルにはかり、*p*-ジクロロベンゼン 2 mL 及び内標準溶液 5 µL を加えただちに密栓した。この

バイアルを HS-GC/MS により測定した。

### 4) ABS樹脂製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質溶出量

1 cm×1 cm (両面 2 cm<sup>2</sup>) の試料片をヘッドスペースバイアルにいれ、水 4 mL 及び内標準溶液 5 µL を加えてただちに密栓した。すみやかに、HS サンプラーに装着して HS-GC/MS により測定した。

## 6. 検量線の作成

### 1) ポリ塩化ビニル製玩具の塩化ビニルモノマー及びベンゼンの残存量

ヘッドスペースバイアルに *N,N*-ジメチルアセトアミド 2.5 mL を加えた。塩化ビニルモノマーについては塩化ビニル標準溶液各 50 µL、ベンゼンについてはベンゼン標準溶液を 10 µL~500 µL を添加し、直ちに密栓して HS-GC/MS で測定した。得られた定量用イオンのピーク面積を用いて検量線を作成した。

### 2) ABS樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン及びその他の揮発性物質の残存量及び溶出量

ヘッドスペースバイアルに、ABS樹脂製玩具の残存量測定は *N,N*-ジメチルアセトアミド 2.5 mL、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具の残存量測定は *p*-ジクロロベンゼン 2 mL、溶出量測定は水 4 mL を入れた。その液に各濃度の 1,3-ブタジエン及びアクリロニトリル混合標準溶液、揮発性物質混合標準溶液及び内標準溶液を加えただちに密栓し、HS-GC/MS で測定した。得られた定量用イオンのピーク面積を用いて内標準法により検量線を作成した。1,3-ブタジエンは 1,2-ブタジエン、アクリロニトリルはイソブチロニトリル、その他の揮発性物質は、ABS樹脂

脂の場合は*p*-ジエチルベンゼン、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴムの場合には1,3,5-トリメチルベンゼンを内標準物質とした。

### C. 研究結果と考察

#### 1. ポリ塩化ビニル製玩具中の塩化ビニルモノマー及びベンゼン残存量

##### 1) 試験方法の検討

塩化ビニルモノマーは食品衛生法の試験法に従って測定した。ただし、測定には選択性の高いGC/MSを用いることとした。さらにベンゼンも同じGC条件で検出可能であったため、同時に測定することとした。それぞれの定量イオン及び確認イオンは各標準溶液の測定結果から設定した。本条件における塩化ビニルモノマー及びベンゼン標準品の保持時間、定量イオン、確認イオン及び定量限界を表2に示した。

本法におけるベンゼンの添加回収試験を行

った。ポリ塩化ビニル製玩具2検体（PVC16及びPVC63）にベンゼンを1 µg/g及び4 µg/gとなるように添加し回収率を求めた（表3）。回収率は90~104%、標準偏差は1~8%と良好な結果が得られた。

表3 添加回収試験

試料	添加量(µg/g)	回収率(%)
PVC16	1	104 ± 6
	4	99 ± 1
PVC63	1	96 ± 8
	4	90 ± 6

数値は3試行の平均値±標準偏差

##### 2) 試料の測定

ポリ塩化ビニル製玩具69検体の測定結果を表4に示した。

塩化ビニルモノマーはいずれの試料においても定量限界（0.1 µg/g）未満で検出されなかった。食品衛生法では、ポリ塩化ビニル製器具・容器包装中の塩化ビニルモノマー残存量

表4 ポリ塩化ビニル製玩具の塩化ビニルモノマー及びベンゼン残存量

試料	塩化ビニルモノマー	ベンゼン	試料	塩化ビニルモノマー	ベンゼン	試料	塩化ビニルモノマー	ベンゼン
PVC1	ND	ND	PVC24	ND	0.67	PVC47	ND	0.35
PVC2	ND	2.1	PVC25	ND	0.79	PVC48	ND	ND
PVC3	ND	1.8	PVC26	ND	ND	PVC49	ND	ND
PVC4	ND	ND	PVC27	ND	ND	PVC50	ND	2.0
PVC5	ND	0.41	PVC28	ND	ND	PVC51	ND	ND
PVC6	ND	0.68	PVC29	ND	ND	PVC52	ND	ND
PVC7	ND	ND	PVC30	ND	ND	PVC53	ND	0.57
PVC8	ND	0.44	PVC31	ND	0.46	PVC54	ND	ND
PVC9	ND	1.2	PVC32	ND	ND	PVC55	ND	0.60
PVC10	ND	ND	PVC33	ND	ND	PVC56	ND	ND
PVC11	ND	0.82	PVC34	ND	ND	PVC57	ND	ND
PVC12	ND	ND	PVC35	ND	ND	PVC58	ND	ND
PVC13	ND	ND	PVC36	ND	ND	PVC59	ND	0.34
PVC14	ND	0.84	PVC37	ND	ND	PVC60	ND	0.25
PVC15	ND	ND	PVC38	ND	ND	PVC61	ND	ND
PVC16	ND	ND	PVC39	ND	0.84	PVC62	ND	ND
PVC17	ND	ND	PVC40	ND	0.77	PVC63	ND	ND
PVC18	ND	ND	PVC41	ND	ND	PVC64	ND	0.39
PVC19	ND	1.0	PVC42	ND	ND	PVC65	ND	ND
PVC20	ND	ND	PVC43	ND	ND	PVC66	ND	ND
PVC21	ND	ND	PVC44	ND	0.70	PVC67	ND	ND
PVC22	ND	0.97	PVC45	ND	ND	PVC68	ND	ND

単位: µg/g, 数値は2回試行の平均値, ND: 塩化ビニルモノマー<0.1, ベンゼン<0.2



を 1 µg/g 以下と定めているが、今回測定したポリ塩化ビニル製玩具はいずれもその規格値の 1/10 未満であった。一方、ベンゼンは 69 検体中 24 検体 (35%) から 0.25~2.1 µg/g 検出され、45 検体 (65%) は定量限界 (0.2 µg/g) 未満であった。

EU の玩具安全指令では、カテゴリ 1A、1B 及び 2 に属する CMR 物質の使用は原則として禁止されている。しかし、指令 1999/45 または EU 規則 1272/2008 で規制されている物質については、規定された濃度限度値以下での使用が認められている。すなわち、カテゴリ 1A 及び 1B の化合物の濃度限度値は 0.1% (w/w) (1,000 µg/g) である<sup>3)</sup>。今回検出されたポリ塩化ビニル製玩具中の塩化ビニルモノマー残存量は 0.1 µg/g 未満、ベンゼンは最大でも 2.1 µg/g であり、いずれも EU の濃度限度値を大きく下回っていた。

## 2. ABS 樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具

### 1) 1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼン

#### ① 試験方法の検討

##### (1) GC/MS 測定条件の検討

1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼンの分析は大野らの方法<sup>4)</sup>に従った。本測定条件における 1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ベンゼン標準品及び内標準溶液の保持時間、定量イオン、確認イオン及び定量限界を表 2 に示した。

##### (2) ABS 樹脂製玩具中の残存量

ABS 樹脂製玩具中の残存量は、試料をヘッドスペースバイアル内で *N,N*-ジメチルアセトアミドに溶解させたのち、HS-GC/MS で測定した。内標準物質は、1,3-ブタジエンの定量用として 1,2-ブタジエン、アクリロニトリルの

定量用としてイソブチロニトリルを用いた。ベンゼンの定量用にはベンゼン環を有し、GC/MS 分析においてその他の揮発性物質とピークが重複しない *p*-ジエチルベンゼンを用いた。

##### (3) スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具の残存量

スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具は *N,N*-ジメチルアセトアミドに一晩膨潤させても溶解しなかった。そのため、*p*-ジクロロベンゼンで試料を溶解させたのち HS-GC/MS で測定した。試料量は ABS 樹脂製玩具と同様の 0.5 g では十分に溶解しなかったことから 0.1 g とした。内標準物質は 1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルの定量用には ABS 樹脂製玩具と同じものを用いた。一方ベンゼン定量用の内標準物質である *p*-ジエチルベンゼンは溶媒である *p*-ジクロロベンゼンとピークが重複したため、1,3,5-トリメチルベンゼンを内標準物質とした。

##### (4) 溶出試験

通常の溶出試験では密閉しない状態で試験を行う。しかし、揮発性物質の場合は溶出試験で 40°C に加温されると、溶出した物質も揮散してしまうため、溶出量を正しく測定できない。そこで、密閉したヘッドスペースバイアル内で溶出試験を行い、溶出液と平衡状態にあるヘッドスペースガスを GC/MS で測定することとした。すなわち、試料、溶出溶媒である水及び内標準物質をヘッドスペースバイアルに入れて密栓した後、ただちに HS サンプラーに装着して 40°C 30 分間加熱して溶出試験を行い、溶出試験終了と同時にヘッドスペースガスを GC/MS に導入して測定を行った。

#### ② 添加回収試験

ABS 樹脂製シート、SBS、SBC、SEBS、エラストマー、SBR 及びスチレン系ゴム製玩具

表5 添加回収試験

試料	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	絶対検量線法			内標準法		
		1,3- ブタジエン	アクリロ ニトリル	ベンゼン	1,3- ブタジエン	アクリロ ニトリル	ベンゼン
ABS シート1	0.5	86 $\pm$ 3	92 $\pm$ 2	100 $\pm$ 2	101 $\pm$ 1	101 $\pm$ 3	104 $\pm$ 4
	2	94 $\pm$ 4	92 $\pm$ 1	95 $\pm$ 2	103 $\pm$ 2	104 $\pm$ 2	101 $\pm$ 2
ABS シート2	0.5	-	-	100 $\pm$ 7	-	-	96 $\pm$ 5
	2	-	-	98 $\pm$ 1	-	-	96 $\pm$ 1
SBS	0.5	94 $\pm$ 2	98 $\pm$ 4	89 $\pm$ 1	99 $\pm$ 2	103 $\pm$ 2	97 $\pm$ 4
	2	99 $\pm$ 10	105 $\pm$ 7	92 $\pm$ 5	99 $\pm$ 2	105 $\pm$ 4	103 $\pm$ 6
SBC	0.5	91 $\pm$ 7	91 $\pm$ 5	89 $\pm$ 2	103 $\pm$ 4	103 $\pm$ 3	91 $\pm$ 3
	2	98 $\pm$ 5	107 $\pm$ 2	90 $\pm$ 4	99 $\pm$ 3	107 $\pm$ 3	99 $\pm$ 1
SEBS	0.5	90 $\pm$ 3	95 $\pm$ 1	103 $\pm$ 2	98 $\pm$ 2	103 $\pm$ 0	99 $\pm$ 4
	2	87 $\pm$ 13	95 $\pm$ 11	88 $\pm$ 1	98 $\pm$ 3	106 $\pm$ 4	90 $\pm$ 7
エラスト マー	0.5	95 $\pm$ 6	96 $\pm$ 7	92 $\pm$ 2	99 $\pm$ 2	101 $\pm$ 2	84 $\pm$ 1
	2	99 $\pm$ 2	112 $\pm$ 3	98 $\pm$ 2	99 $\pm$ 2	101 $\pm$ 3	95 $\pm$ 4
SBR	0.5	88 $\pm$ 6	91 $\pm$ 7	99 $\pm$ 5	101 $\pm$ 4	104 $\pm$ 4	104 $\pm$ 5
	2	104 $\pm$ 6	110 $\pm$ 4	97 $\pm$ 4	101 $\pm$ 2	106 $\pm$ 3	104 $\pm$ 4
合成ゴム	0.5	98 $\pm$ 10	109 $\pm$ 4	91 $\pm$ 2	98 $\pm$ 1	102 $\pm$ 1	95 $\pm$ 3
	2	90 $\pm$ 4	91 $\pm$ 1	93 $\pm$ 1	101 $\pm$ 1	102 $\pm$ 2	103 $\pm$ 1

数値は3試行の平均値(%) $\pm$ 標準偏差、-: 測定不可

を用い、添加回収試験を行った。添加量は0.5及び2  $\mu\text{g/g}$ とし、定量は絶対検量線法と内標準法とを比較した(表5)。ABS樹脂製シートNo.2において、1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルの残存量が5.1及び19  $\mu\text{g/g}$ と添加量に比べてはるかに多いため、これらの回収率は求められなかった。

絶対検量線法による回収率は86~112%と良好であったが、変動係数は1~13%と一部で10%を超えた。一方、内標準法における回収率は84~107%、変動係数は0~7%と良好であり、絶対検量線法に比べばらつきが小さかった。以上より定量は内標準法により行うこととした。

### ③ 試料の測定

#### (1) 残存量

ABS樹脂、SBS、SBC、SEBS、エラストマー、SBR及びスチレン系ゴム製玩具の測定結果を表6に示した。

ABS樹脂製玩具ではアクリロニトリルの検出率が最も高く、59検体中56検体(95%)と大部分の試料から検出された。残存量は0.42~55  $\mu\text{g/g}$ で、大野らの結果(5.4~43.6  $\mu\text{g/g}$ )<sup>4)</sup>とほぼ同程度であった。続いて1,3-ブタジエ

ンが52検体(88%)から検出され、残存量は0.04~5.3  $\mu\text{g/g}$ であった。大野らの結果(0.06~1.03  $\mu\text{g/g}$ )<sup>4)</sup>と比べやや多いものが見られた。一方、ベンゼンは36検体(61%)から検出され、残存量は0.05~2.5  $\mu\text{g/g}$ であった。ポリ塩化ビニル製玩具と比較すると、検出率はおよそ2倍であったが残存量はほぼ同程度であった。

その他の材質の玩具ではSBS製玩具1検体からアクリロニトリルが0.17  $\mu\text{g/g}$ と微量検出されたが、その原因は不明であった。一方、1,3-ブタジエン及びベンゼンはいずれからも検出されなかった。今回検出されたABS樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具中の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼン残存量は最大でも5.3  $\mu\text{g/g}$ 、55  $\mu\text{g/g}$ 及び2.5  $\mu\text{g/g}$ であり、EUの濃度限度値(1,000  $\mu\text{g/g}$ )に比べ十分低い数値であった。

#### (2) 溶出量

1,3-ブタジエン、アクリロニトリル又はベンゼンの残存量が比較的多かったABS樹脂製玩具10検体及びアクリロニトリルの残存が認められたSBS製玩具1検体を用いて水40°C30

表6 ABS樹脂製およびその他玩具の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼン残存量

試料	1,3- ブタジエン	アクリロ ニトリル	ベンゼン	試料	1,3- ブタジエン	アクリロ ニトリル	ベンゼン	試料	1,3- ブタジエン	アクリロ ニトリル	ベンゼン
ABS1	0.27	9.0	0.24	ABS26	0.16	22	ND	ABS51	1.1	1.2	0.52
ABS2	0.05	8.9	ND	ABS27	4.1	4.2	0.14	ABS52	0.28	18	0.28
ABS3	1.0	2.6	ND	ABS28	0.30	ND	ND	ABS53	0.23	20	0.21
ABS4	0.13	11	0.26	ABS29	2.1	2.7	ND	ABS54	0.16	22	ND
ABS5	0.16	14	0.22	ABS30	0.73	13	1.1	ABS55	0.81	17	0.09
ABS6	3.0	2.9	ND	ABS31	0.24	7.3	0.05	ABS56	0.18	20	0.09
ABS7	0.14	55	0.79	ABS32	0.37	4.7	ND	ABS57	0.15	18	ND
ABS8	0.23	18	0.50	ABS33	0.05	18	1.5	ABS58	3.8	0.42	0.13
ABS9	0.13	16	ND	ABS34	3.5	3.8	0.12	ABS59	0.28	21	0.17
ABS10	0.26	21	0.15	ABS35	0.53	12	0.17	SBS1	ND	ND	ND
ABS11	0.13	8.7	0.14	ABS36	ND	3.4	0.37	SBS2	ND	ND	ND
ABS12	0.68	18	0.17	ABS37	0.19	20	0.36	SBS3	ND	ND	ND
ABS13	0.23	17	0.14	ABS38	ND	ND	1.1	SBS4	ND	ND	ND
ABS14	0.20	20	ND	ABS39	ND	17	ND	SBS5	ND	ND	ND
ABS15	0.41	8.2	0.23	ABS40	ND	17	0.54	SBS6	ND	0.17	ND
ABS16	0.14	21	ND	ABS41	ND	ND	2.5	SBS7	ND	ND	ND
ABS17	0.15	22	ND	ABS42	0.14	15	ND	SBC1	ND	ND	ND
ABS18	ND	7.2	0.18	ABS43	0.18	22	ND	SEBS1	ND	ND	ND
ABS19	0.04	25	ND	ABS44	5.3	16	0.28	エラストマー1	ND	ND	ND
ABS20	0.38	19	0.90	ABS45	1.3	15	ND	エラストマー2	ND	ND	ND
ABS21	0.43	5.7	ND	ABS46	0.22	22	ND	エラストマー3	ND	ND	ND
ABS22	0.07	11	ND	ABS47	1.0	1.0	0.69	SBR1	ND	ND	ND
ABS23	ND	17	ND	ABS48	0.13	8.4	0.22	合成ゴム1	ND	ND	ND
ABS24	0.14	18	0.37	ABS49	2.1	5.0	0.10				
ABS25	0.76	17	ND	ABS50	0.21	24	0.05				

単位: µg/g, 数値は2回試行の平均値, ND: ABS樹脂製玩具 1,3-ブタジエン, アクリロニトリル<0.025, ベンゼン<0.05, その他玩具 1,3-ブタジエン, アクリロニトリル<0.1, ベンゼン<0.2

表7 1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼンの溶出量

試料	残存量 (µg/g)			溶出量 (µg/mL)		
	1,3-ブタジエン	アクリロニトリル	ベンゼン	1,3-ブタジエン	アクリロニトリル	ベンゼン
ABS7	0.14	55	0.79	ND	0.003	ND
ABS15	0.41	8.2	0.23	ND	ND	ND
ABS27	4.1	4.2	0.14	ND	ND	ND
ABS30	0.73	13	1.1	ND	ND	ND
ABS37	0.19	20	0.36	ND	ND	ND
ABS41	ND	ND	2.5	ND	ND	ND
ABS44	5.3	16	0.28	ND	ND	ND
ABS46	0.22	22	ND	ND	ND	ND
ABS51	1.1	1.2	0.52	ND	ND	ND
ABS58	3.8	0.42	0.13	ND	ND	ND
SBS6	ND	0.17	ND	ND	ND	ND

数値は2試行の平均値、ND: 定量限界未満 残存量 ABS 1,3-ブタジエン, アクリロニトリル <0.025, ベンゼン<0.05, SBS 1,3-ブタジエン <0.1, ベンゼン <0.2, 溶出量 1,3-ブタジエン, ベンゼン <0.001, アクリロニトリル <0.0025

分の溶出試験を行った。その結果を表7に示した。

1,3-ブタジエン及びベンゼンはいずれの玩具でも定量限界未満で溶出は認められなかった。一方、アクリロニトリルは残存量が最も多かったABS7から0.003 µg/mLと非常に微量ではあるが溶出が認められた。しかし、それ以外の玩具ではアクリロニトリルの溶出は認められなかった。

このように、発ガン性物質1Aに属する1,3-ブタジエン及びベンゼンは、ABS玩具に若干の残存が見られたものの溶出は認められなかった。また、発ガン性物質1Bに属するアクリロニトリルはABS製玩具に広範な残存がみられたが、おそらく材質が硬いため、ほとんど溶出しないことが確認された。

## 2) その他の揮発性物質

### ① 測定対象とした揮発性物質

ABS樹脂、SBS、SBC、SEBS、エラストマー、SBR及びスチレン系ゴム製玩具のGC/MSトータルイオンクロマトグラムでは、前述の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼンのほかにも多くのピークが観察された。

そこで、いくつかのABS樹脂製玩具につい

て、HS-GC/MSのSCANモードで測定を行ったところ、複数の試料から13.6、14.1、14.9、15.0、15.8、16.3、16.4、16.8、17.0、17.4及び17.7分にピークが検出された(図1)。これらのピークのマススペクトルをGC/MSデータベースと比較したところ、それぞれイソ酪酸メチル、メタクリル酸メチル、1-オクテン、トルエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン及び $\alpha$ -メチルスチレンとよく一致した。それらの標準品を入手し同様に分析したところ、いずれも保持時間及びマススペクトルが一致したため、これらのピークが前述の各化合物であると確認した(図2)。

これらの揮発性物質のうち4-ビニル-1-シクロヘキセン、エチルベンゼン及びスチレンはIARC(国際ガン研究機関)でグループ2B(ヒトに対する発ガン性が疑われる、Possibly Carcinogenic)に、メタクリル酸メチル、トルエン及び*p*-キシレンはグループ3(ヒトに対する発癌性が分類できない、Not Classifiable as to its Carcinogenic)に分類されており、発ガン性が疑われている。