

表4 国内及び海外の規格及び業界団体における熱可塑性エラストマーの定義

規格及び業界団体	熱可塑性エラストマーの定義
日本工業規格 (JIS K 6418) <sup>23)</sup> 米国材料試験協会 (ASTM D 1566-00) 国際標準化機構 (ISO 1382)	使用温度で加硫ゴムと同様な性質をもつが、高温では熱可塑性樹脂と同様に成形又は再成形することが可能なポリマー又はポリマーブレンドからなる熱可塑性エラストマー。 備考 熱可塑性エラストマーは、一般に熱可塑性ゴムともいう。
日本ゴム協会 (ゴム用語辞典) <sup>6)</sup>	常温ではエラストマー（加硫ゴムの性質）を示し、高温では塑性流動性（熱可塑性）を示すゴム。常温でエントロピー弾性を有するゴム成分 B（ソフトセグメント）と塑性変形を防止する拘束成分 A（ハードセグメント）とが結合した分子構造あるいはマイクロ分散構造をとる。成分名に基づきスチレン系、オレフィン系、ウレタン系、塩化ビニル系などがある。用途はゴム・プラスチック代替分野、高分子改質剤、フィルム粘・接着剤など多岐にわたる。
欧州評議会 (RESAP 4) <sup>8)</sup>	工程中に加硫、架橋を必要としないポリマーあるいはポリマーのブレンド。使用温度で加硫ゴムと同様な性質を示すが、この性質は加工温度では消失し再加工が可能である。しかし性質は使用温度で元にもどる。
RAPRA (Report 182) <sup>9)</sup>	ガラス転移点または結晶融解温度以下の室温では物理的架橋された状態にあるポリマー。様々な種類が存在する。加工温度で熱可塑性になるため、プラスチックのような方法で加工される。熱硬化性の素材ではないため、使用温度は70℃以下に制限される。

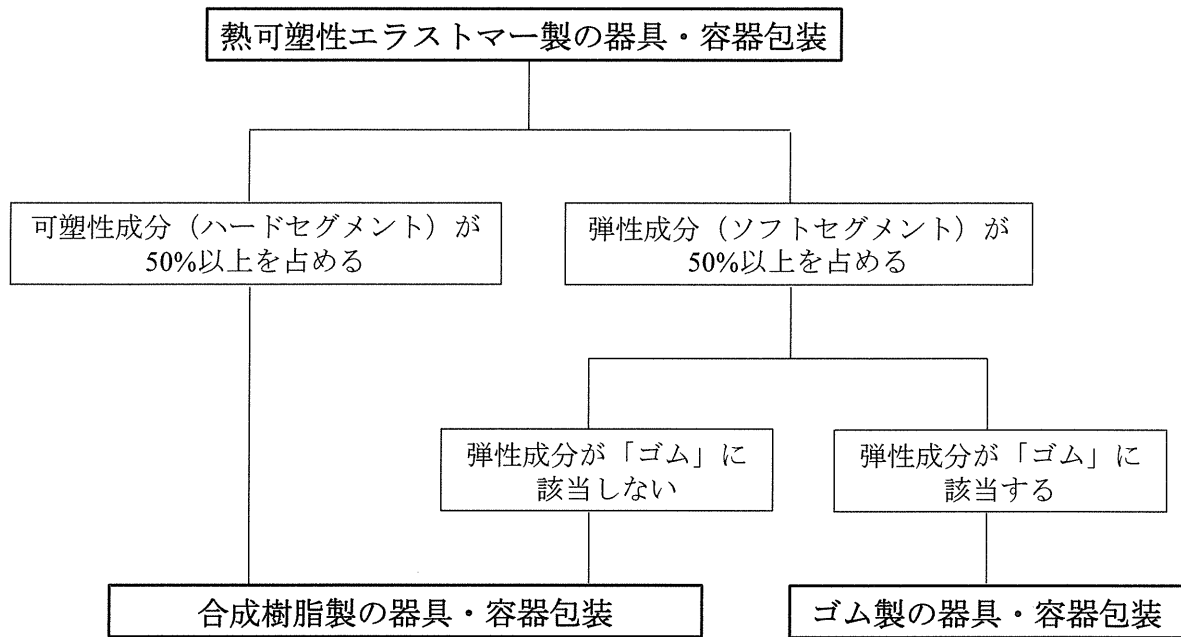


図2 熱可塑性エラストマー製器具・容器包装の区分

しかし、本案では製品自体にはソフトセグメントの材質やその架橋の有無、ハードセグメントとソフトセグメントの割合などは表示されていないため、その製品がゴム製品か合成樹脂製品のどちらに該当するのかは、製造者からの情報によらなければならないという問題があった。

表3の市販の熱可塑性エラストマー製品の調査結果から、製品の大部分を占めるブロック型のポリマー構造を有する製品は、ソフトセグメントが50%以上の場合でも、ソフトセグメントとして主に未架橋の材質が使用されている。それらは、前述の食品衛生法におけるゴムの定義(案)の「ゴム」には該当しない。そのため、ブロック型の熱可塑性エラストマー製品はほぼすべてが合成樹脂製品に該当すると考えられる。

一方、ブレンド型の熱可塑性エラストマー製品では、一部で「ゴム」に該当する架橋されたソフトセグメントが使用されていた。そのため、これらのうち基ポリマー中のソフトセグメントの含有率が50%以上のものについてはゴム製品に該当することとなる。しかし、熱可塑性エラストマーの特性である「熱可塑性による成形」を製品に付与するには、十分なハードセグメントの配合率が必要であるため、架橋されたソフトセグメントを使用した

製品であってもその大部分はソフトセグメントよりもハードセグメントの配合率が高く、合成樹脂製品に該当するものと推測される。

### 3. 各種溶出試験における試験溶液の調製法

平成22及び23年度の本研究において、食品衛生法の蒸発残留物試験における標準の試験条件と最適な浸出用液を提案した。この改正案では、実際の使用条件に合うように試験温度を従来の60及び95℃の2段階から60、95及び121℃の3段階に変更した(表5)。さらに、使用温度が40℃以下であって食品との接触時間が30分以下の製品については40℃30分間とし、これらの製品のうち食品との接触時間が10分以下の製品については40℃10分間とした。

一方、ゴム製の器具・容器包装の規格基準では、蒸発残留物のほかにフェノール、ホルムアルデヒド、亜鉛、重金属の溶出試験が設定されている。ゴム製の器具・容器包装に関する現行の溶出試験項目とその試験条件を表6に示した。試験項目ごとに使用区分が異なると混乱を招くおそれがあり、また試験条件が異なると操作が煩雑となる。そのため、蒸発残留物以外の溶出試験項目の試験条件についても蒸発残留物試験と同じとするのが望ましい。

表5 現行の蒸発残留物試験と改正案における使用温度区分と試験温度

使用温度区分	現行の試験温度*1	改正案の試験温度*2	溶出量の変化
70℃以下	60℃	60℃	→
70℃～100℃以下	60℃	95℃	↑
100℃～110℃以下	95℃	95℃	→
110℃～	95℃	121℃	↑

\*1: 試験時間は30分間、\*2: 浸出用液が水の場合、試験時間は30分間

表6 ゴム製の器具・容器包装に関する現行の溶出試験項目とその試験条件

項目	一般器具（ほ乳器具以外）		ほ乳器具	
	試験条件	規格値	試験条件	規格値
フェノール	水 60℃または 95℃ 30 分間	5 µg/mL	水 40℃ 24 時間	5 µg/mL
ホルムアル デヒド	水 60℃または 95℃ 30 分間	不検出	水 40℃ 24 時間	不検出
亜鉛	4%酢酸 60℃または 95℃ 30 分間	15 µg/mL	水 40℃ 24 時間	1 µg/mL
重金属	4%酢酸 60℃または 95℃ 30 分間	1 µg/mL	4%酢酸 40℃ 24 時間	1 µg/mL
蒸発残留物	水、4%酢酸、20%エタノール 60℃または 95℃、30 分間	60 µg/mL	水 40℃ 24 時間	40 µg/mL

しかし、表5に示したように、70～100℃及び110℃を超えて使用する製品に関しては現行の試験温度よりも改正案の試験温度が高くなるが、市販製品での改正案における各物質の試験の可否及びそれらの溶出量は確認されていない。そこで、これらの試験条件の改正について検討を行った。

一般製品におけるフェノール試験及びホルムアルデヒド試験の浸出用液は水であるため、121℃の加熱も加圧加熱装置を用いることで試験の実施が可能であり、試験操作に問題はない。そのため、蒸発残留物試験と同様の試験条件とするのが適当と考えられた。

一方、一般製品における重金属試験及び亜鉛試験については4%酢酸を浸出用液としている。4%酢酸は酸性食品の擬似溶媒としてではなく、最も多く溶出する溶媒として対象食品に関わらず設定されている。そのため、酸性食品以外の食品用途の製品にとっては、実際の使用条件よりはるかに過酷な試験となっている。また、110℃を超えて酸性食品に使用されるゴム製器具・容器包装は実際には少ない。しかも、4%酢酸で121℃の溶出試験を行うと、酢酸により加圧加熱装置の腐食等が発生する可能性がある。そこで、これらの項目

では110℃超の使用区分も95℃で試験を行うことが適当と判断した。

また、ほ乳器具については、大部分が水を浸出用液としているが、その使用用途は限定されており、現行の試験条件も40℃24時間と実際の使用条件よりも厳しい条件が設定されている。そのため、現行の試験条件から変更する必要性はないと判断した。

#### 4. 提案試験条件における亜鉛溶出量の検証

シリコーンゴム製品を除く大部分のゴム製品では加硫剤、加硫促進助剤として酸化亜鉛が使用されているほか、加硫促進剤としてジチオカルバミン酸亜鉛などの亜鉛化合物が添加されており、ほとんどの製品から亜鉛が溶出する。そのため、試験温度が従来よりも高くなる70℃～100℃以下で使用する製品に関しては、試験温度が60℃から95℃となるため、規格値（15 µg/mL）を超える製品が生ずる可能性がある。そこで、溶出試験用に一般的な配合で製造した各種ゴムシートを用い、各試験条件における亜鉛溶出量を測定した（表7）。さらに、各ゴムシートの配合から亜鉛溶出に対する配合剤の影響について考察した。

### 1) 天然ゴム

天然ゴムシートの亜鉛溶出量は、現行の試験条件と同じ 60°C 30 分間では 3.4 及び 8.1 µg/mL、95°C30 分間では 5.7 及び 12.0 µg/mL と、いずれの溶出量も規格値の 15 µg/mL より低かったが、天然ゴムは耐熱性が低いため配合剤の種類や配合量によって溶出量が大きく増加する可能性がある。そのため、70°C以上で使用する場合には十分な注意が必要と考えられる。一方、40°C 10 分間及び 30 分間では 1.2~5.7 µg/mL といずれのシートも 60°C30 分間の半分程度の溶出量であった。

亜鉛溶出量と配合量を比較したところ、天然ゴム 1 及び 2 はともに酸化亜鉛の配合量が 5 phr (per hundred rubber) のシートであるが、天然ゴム 2 は天然ゴム 1 に比べて 2.5 倍程度溶出量が高かった。天然ゴム 2 は油性食品への溶出量を抑えるために炭化水素ワックス及びナフテンオイルが配合されていない。そのため、天然ゴム 1 ではこれらの配合剤が浸出用液である 4%酢酸の内部への浸潤を妨害したため、溶出量が低く抑えられたものと考えられた。

### 2) エチレン・プロピレン・ジエンゴム (EPDM)

EPDM シートの亜鉛溶出量は、60°C 30 分間では 2.5~17.9 µg/mL、95°C 30 分間では 3.2~37.5 µg/mL と、シートにより大きく異なっており、特に EPDM 1 で多かった。EPDM は 70°C以上で使用されることがあるため、このような製品では配合剤の種類や配合量に配慮が必要である。一方、40°C 10 分間及び 30 分間では 1.6~4.7 µg/mL と天然ゴムと同程度であった。

EPDM 1 及び EPDM 2 はともに酸化亜鉛の配合量が 5 phr でいずれもシートであるが、EPDM 1 は EPDM 2 と比べてすべての条件で溶出量が多かったが、EPDM 1 は硫黄により加硫、EPDM 2 は過酸化物により架橋されていた。EPDM 2 から溶出する亜鉛は、配合された酸化亜鉛及びステアリン酸との反応物に由来するもののみであるが、硫黄加硫された EPDM 1 からは、これらの他に加硫促進剤と酸化亜鉛の反応物も溶出する。そのため、酸化亜鉛の配合量が同じであっても EPDM 1 では EPDM 2 より亜鉛溶出量が多くなったと推定された。

表 7 各種試験条件における亜鉛溶出量

試料	40°C		60°C	95°C
	10 分間	30 分間	30 分間	30 分間
天然ゴム 1	1.2	1.7	3.4	5.7
天然ゴム 2	3.5	5.2	8.1	12.0
EPDM 1	2.2	4.5	17.9	37.5
EPDM 2	1.6	2.1	2.5	3.2
EPDM 3	4.5	4.7	8.0	19.3
NBR 1	2.4	2.6	3.4	7.2
NBR 2	2.9	3.5	4.7	9.4
フッ素ゴム	0.3	0.5	0.7	0.9
HNBR	1.7	1.8	2.0	3.1
CR	2.5	2.8	3.1	4.4

単位：µg/mL、数値は 2 回試行の平均値

また、EPDM 1 及び EPDM 3 はともに硫黄加硫により製造されたシートであるが、酸化亜鉛の配合量がそれぞれ 5 及び 1 phr と 5 倍程度異なる。しかし、40℃ 10 分間では配合量の少ない EPDM 3 のほうが溶出量が多く、40℃ 30 分間でも同程度であった。EPDM 3 の配合は単純に EPDM 1 の酸化亜鉛量のみを減らしたただけであったため、硫黄と酸化亜鉛の配合バランスが悪く、十分に架橋が行われずに架橋密度が低くなり、低温であっても短時間または溶出試験初期に多くの亜鉛が溶出しやすかったと考えられた。一方、60℃以上では、溶出時間が 30 分間と十分であることや加温により浸出用液が内部へ浸潤しやすくなるため、配合量の多い EPDM 1 の方が溶出量が多くなったと推察された。

### 3) ニトリルゴム (NBR)

EPDM と同様に 70℃以上で使用されることがある NBR については、95℃ 30 分間での溶出量が 7.2 及び 9.4 µg/mL であり、今回のシートに近い配合で製造されたものであれば問題はないと考えられた。

NBR 1 及び 2 はともに酸化亜鉛の配合量が 5 phr で配合剤も類似しているが、充てん剤としてカーボンブラックとクレーという異なる化合物が 50 phr ずつと大量に配合されていた。

いずれの溶出条件においても NBR 2 の溶出量が NBR 1 よりも 1.5 倍程度多かった。これはカーボンブラックよりクレーの方が 4% 酢酸に溶けやすいため、亜鉛も同時に溶出したものと考えられる。充てん剤の配合量は一般に 30~50 phr と多いことから、溶出溶媒に対する特性により亜鉛の溶出に影響を与えることが示唆された。そのため、70℃以上で使用する製品では配合剤の種類や配合量によっては規格値を超える場合もあると考えられる。

### 4) その他

水素化ニトリルゴム (HNBR)、クロロプレ

ンゴム (CR) 及びフッ素ゴムは 95℃ 30 分間でも 5 µg/mL 以下であり、特にフッ素ゴムは他のゴムに比べて明らかに低かった。これらのゴムは耐熱性が高く、70℃以上で使用されることがあるが、大部分の製品では試験条件が 60℃から 95℃に変更となっても問題はないと考えられた。

### 5) まとめ

いずれの試料においても試験温度の上昇に伴い溶出量も増加し、95℃では 60℃の 1.2~2.5 倍程度溶出量が増加し、特に EPDM や天然ゴムで溶出量が高くなる傾向がみられた。改正案において試験温度が 60℃から 95℃に変わる使用温度が 70~100℃の製品においては溶出量の増加が見込まれるため特に注意が必要である。一方、40℃ 10 分間及び 30 分間での溶出量はそれぞれ 0.3~4.5、0.5~5.2 µg/mL であり、最も多いものでも規格値の 1/3 程度であった。

また、亜鉛の溶出量は酸化亜鉛などの亜鉛化合物の配合量だけではなく、それらの用途、ゴムの種類や架橋密度、充てん剤等の種類や配合量などにも大きく影響を受けることが示された。そのため、製品の使用条件と材質及び配合剤の特徴等を考慮して亜鉛溶出量が低減するように製造することが重要である。

### 5. ニトロソアミン

N-ニトロソアミン類の一部は発がん性や変異原性を有している。そのため、ほ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多くの国や地域で規制が行われている。

昨年度、市販のほ乳用乳首及びおしゃぶりについて調査を行ったところ、天然ゴム及びイソプレンゴム製で N-ニトロソアミン類及び N-ニトロソ化可能物質が検出された。しかし、EU の規制値を超えるものは存在せず、

業界がそれらの含有量に注意を払っていることが示された。一方、我が国のほ乳用乳首やおしゃぶりの主流であるシリコンゴム製品からはいずれも検出されなかった。

ほ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消費者の安全性確保や海外規格との整合性の観点から規格化を望む声もある。しかし、多くの製品から検出された *N*-ニトロソジベンジルアミンは検出されたニトロソアミン類のなかでは最も安全性が高く、溶出しにくい化合物である。しかも、標準品の入手が困難、化合物の測定に用いる化学発光窒素検出器（Nitrogen Chemiluminescence Detector：NCD）または熱エネルギー分析計（Thermal energy analyzer：TEA）が汎用機器ではなく国内で所有する試験機関が少ないといった問題もあり、法律として規制を導入することは容易ではない。

後者の問題については平成20年度に汎用性が高い GC/MS を用いた分析法を確立したことで解決したが、現状の製品には特に問題が見られなかったことから規格化に緊急性は認められない。

そのため、現時点では製造業者等による低減化の努力や自主規格による製品の監視が最も望ましいと考えられる。

## 6. ラテックスアレルギー

天然ゴム製品ではゴム製手袋等に残留したラテックスアレルギーにより、使用者だけでなく接触した食品を介してもラテックスアレルギーを引き起こすことが報告されている。

ラテックスアレルギーは重篤な場合アナフィラキシーショックで死に至るケースもあるため、食品に接触する用途ではアレルギーとなる可能性があるタンパク質の含有が少ない天然ゴム製品や、天然ゴム由来のラテックスを含まないラテックスフリーの製品を使用す

ることが望ましい。しかし、天然ゴム製品は用途によっては極めて有用であり、食品用途への使用を禁止することは適当ではない。食品に関連する事業者や消費者にこれらの情報を周知させることが重要である。特に規模の小さい食品製造業者、小売店、飲食店などにも周知させる必要がある。そこで、天然ゴム製品では医療用具のようにラベルに明確な警告文を記載するなどの対策が有効と考えられる。

## 7. 食品衛生法の改正原案

平成19～21年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究」及び昨年度と本年度の厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究」において、合成樹脂及びゴム製器具・容器包装の規格基準について、様々な検討を行ってきた。

これらの研究結果を踏まえて、食品、添加物等の規格基準（告示第370号）第3器具及び容器包装のうち、ゴム製器具・容器包装に関わる規格の改正原案を作成し、別添に示した。

## 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「ゴム」の定義の検討、熱可塑性エラストマーに関する調査、蒸発残留物試験以外の溶出試験における試験条件の検討、その他の物質に関する規格化の必要性の検討を行った。

「ゴム」の定義については、我が国の食品衛生法における規格基準とその内容から、「ゴムとは、熱可塑性がなく、化学的共有結合（化学架橋）によりゴム弾性を示す高分子物質であり、化学架橋のために配合した添加剤も含

む。」を提案した。また、カドミウム、鉛、蒸発残留物試験で試験方法や試験条件が異なるシリコーンゴムについては「シロキサン化合物を主成分とするゴムをシリコーンゴムという」という定義を提案した。

熱可塑性エラストマーについては、市販製品を調査し、ポリマー構造、可塑性成分、弾性成分の材質、弾性成分の架橋の有無、主な製品などをまとめ、国内及び海外の規格及び業界団体における「熱可塑性エラストマー」の定義を調査した。その結果、食品衛生法における熱可塑性エラストマー製品の区分は、ゴムの定義(案)、並びに昭和61年厚生省生活衛生局長通知衛食第63号<sup>2)</sup>の「ゴム製の器具・容器包装又はおしゃぶりとは基ポリマー中のゴムの含有率が50%以上のものをいう」という定義に従い、基ポリマー中のソフトセグメントが「ゴム」に該当し、かつその含有率が50%以上のものについてはゴム製品に該当するものとした。

蒸発残留物試験以外の溶出試験については、器具・容器包装の使用温度区分を蒸発残留物試験と同様に2区分から3区分に変更することを提案した。ただし、4%酢酸を浸出用液とする重金属試験及び亜鉛試験については、110℃超の使用区分も95℃で試験を行うことが適当と判断した。

さらに、各種試験条件における亜鉛溶出量を測定したところ、試験温度が60℃から95℃に変わる使用温度が70～100℃の製品においては、溶出量が1.2～3.8倍程度増加するため注意が必要と考えられた。また、亜鉛溶出量は亜鉛化合物の配合量だけでなく材質や配合剤、特に量の多い充填剤等の影響も受けることから総合的な管理が必要である。

また、*N*-ニトロソアミン類については、現時点では製造業者等による低減化の努力や自主規格による製品の監視が適当と判断された。

一方、ラテックスアレルギーについては、食品に関連する事業者や消費者に情報を周知するとともに、ラベル等による警告文の記載が望ましい対策である。

平成19～21年度の厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究」及び平成22～24年度の本研究において、ゴム製器具・容器包装の規格基準の見直しを行い、「食品、添加物等の規格基準 第3 器具及び容器包装の規格基準」のうちゴム製器具・容器包装に関わる項目について改正原案を作成した。

#### E. 参考文献

- 1) 昭和61年4月1日 厚生省告示第85号 (1986)
- 2) 昭和61年4月7日 厚生省生活衛生局長通知衛食第63号 (1986)
- 3) JIS K 6200, ゴム用語 (2008)
- 4) ASTM Designation: D 1566-00, Standard Terminology Relating to Rubber (2000)
- 5) ISO 1382, Rubber vocabulary 140 (2002)
- 6) 日本ゴム協会, ゴム用語辞典 (1997)
- 7) European Commission, Draft Commission Services Working Document in preparation of Community Guideline on Regulation (EU) No 10/2011 (2012)
- 8) Council of Europe Resolution RESAP (2004) 4, rubber products intended to come into contact with foodstuffs (2004)
- 9) RAPRA Report 182 (2006)
- 10) 成田昌稔, 食品衛生研究, 36, 7-24 (1986)
- 11) 河村葉子, 器具・容器包装の規格基準とその試験法 (ISBN 4-8058-2663-0), p88-100 (2006)
- 12) 竹村泰彦, 日本ゴム協会誌, 83, 269-276 (2010)
- 13) 竹村泰彦, 日本ゴム協会誌, 83, 269-276

- (2010)
- 14) 株式会社経済, 2011 年高機能エラストマー & コンパウンドのグローバル展開, 2011 年 7 月
- 15) 古川睦久日本ゴム協会誌, 83, 277-283 (2010)
- 16) 中林裕晴, 日本ゴム協会誌, 83, 284-288 (2010)
- 17) プラスチックエージ, July 2009, 64-68
- 18) プラスチックエージ, July 2010, 34-64
- 19) プラスチックエージ, July 2011, 41-54
- 20) プラスチックエージ, July 2012, 41-53
- 21) 常峯邦夫, JETI, 58, 72-75 (2010)
- 22) ディーアイシーバイエルポリマー, JETI, 58, 108-112 (2010)
- 23) JIS K 6418, 熱可塑性エラストマー- ゴム用語及び略号 (2007)
- F. 健康危害情報**  
なし
- G. 研究発表**  
1. 論文発表
- 1) Mutsuga, M., Yamaguchi, M., Kawamura, Y.: Analysis of *N*-nitrosamine migration from rubber teats and soothers, American Journal of Analytical Chemistry, in press (2013)
- H. 知的財産権の出願・登録状況**  
なし



<別添> ゴム製器具及び容器包装に関わる規格基準の改正原案

食品，添加物等の規格基準（昭和 34 年厚生省告示第 370 号）

第 3 器具及び容器包装

B 器具又は容器包装一般の試験法

5 蒸発残留物試験法

蒸発残留物試験法は，所定の方法によって試料より溶出溶媒に移行する物質の量を測定する試験である。

操作法

別段の規定があるもののほか，次の表の第 1 欄に掲げる食品に接触して使用する合成樹脂製の器具又は容器包装は第 2 欄，ゴム製の器具又は容器包装は第 3 欄に掲げる溶媒をそれぞれ溶出溶媒として用いて作った試験溶液について，次の試験を行う。ただし，油脂及び脂肪性食品にあつては，別段の規定に関わらず溶出溶媒として植物油を使用することができる。なお，オリーブ油等の植物油を溶出溶媒とする場合は，植物油総溶出量試験法により植物油総溶出量を求め，蒸発残留物量とみなす。

第 1 欄		第 2 欄	第 3 欄
油脂及び脂肪性食品		植物油，イソオクタン，95%エタノール	植物油，95%エタノール，エタノール・イソオクタン（1：1）混液
酒類	アルコール分 20% を超えるもの	実濃度のエタノール	実濃度のエタノール
	アルコール分 20% 以下のもの	20%エタノール	20%エタノール
油脂及び脂肪性食品並びに酒類以外の食品	pH 4.6 を超えるもの	水	水
	pH 4.6 以下のもの	4%酢酸	4%酢酸

試験溶液 200～300 ml（揮発性溶媒を溶出溶媒とした場合は，試験溶液 200～300 ml をナス型フラスコに移し，減圧濃縮して数 ml とした濃縮液及びそのフラスコを当該溶媒で約 5 ml ずつで 2 回洗ったその洗液）を，あらかじめ 105℃で乾燥した重量既知の白金製，石英製又は耐熱ガラス製の蒸発皿又はビーカーに採り，水浴上で蒸発乾固する。次いで，105℃で 2 時間乾燥した後，デシケーター中で放冷する。冷後，秤量して蒸発皿の前後の重量差 a (mg) を求める。別に試験溶液と同量の溶出溶媒を用いて操作を行い空試験値 b (mg) を求め，次式により蒸発残留物の量を求める。

$$\text{蒸発残留物 } (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{(a-b) \times \text{試験溶液の総量 (ml)} \times 1,000}{\text{試料の表面積 (cm}^2) \times \text{試験溶液の採取量 (ml)}}$$

ただし、ふた密封材及びゴム製乳器具の場合には、次式により蒸発残留物の量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) を求める。

$$\text{蒸発残留物 } (\mu\text{g}/\text{ml}) = \frac{(a-b) \times 1,000}{\text{試験溶液の採取量 (ml)}}$$

なお、油脂には使用せず、脂肪性食品に接触して使用する器具又は容器包装にあつては、得られた油脂及び脂肪性食品の蒸発残留物の量を2で除したものを脂肪性食品の蒸発残留物の量とする。また、特定の脂肪性食品への溶出量がオリーブ油への溶出量の1/3または1/4以下であることが合理的に示される場合にあつては、得られた油脂及び脂肪性食品の蒸発残留物の量を3又は4で除したものを、その食品に対する蒸発残留物の量とする。

また、オリーブ油等の植物油を溶出溶媒とする場合は、植物油総溶出量試験法により植物油総溶出量を求め、蒸発残留物量とみなす。

### 1.1 溶出試験における試験溶液の調製法

特に定める場合を除いては、次の方法により試験溶液を調製する。

試料は原則としてほこり等が付着しないように保管しそのまま試験に供する。ただし、綿くずのでない布またはブラシで表面のほこり等を除去したり、一般に水洗いしてから使用するものは水で洗浄してもよい。

別段の規定があるもののほか、次の表の第1欄に掲げる温度および時間で使用されるゴム製の器具又は容器包装は、溶出溶媒が水、4%酢酸、20%エタノール、実濃度のエタノールの場合は第2欄、95%エタノール、エタノール・イソオクタン(1:1)混液の場合は第4欄に掲げる温度に保ちながら30分間静置する。ただし、使用温度が40℃以下で接触時間が30分間以下の場合には40℃で30分間、10分間以下の場合には40℃で10分間静置する

第1欄	第2欄	第4欄
70℃以下	60℃	25℃
70℃を超えて110℃以下	95℃	40℃
110℃を超えるもの	121℃	60℃

溶出溶媒と接触する試料の表面積を測定したのち、以下のいずれかの方法により試料と溶出溶媒を接触させる。

(1) 液体を入れることができる試料は、溶出溶媒を入れ密閉または密封する。密閉または密封できないものはふた、ガラス板等で覆う。

(2) 液体を入れることができない試料は、片面溶出器に装着し、試料の表面積1 cm<sup>2</sup>につき

1～2 ml の割合の溶出溶媒を入れてふたをする。

(3) 両面が同等と見なせる試料は試料の表面積  $1 \text{ cm}^2$  につき 1～2 ml の割合の溶出溶媒に浸漬する。

溶出溶媒量は原則として試料の表面積  $1 \text{ cm}^2$  につき 2ml とする。冷後、試料の表面積  $1 \text{ cm}^2$  につき 2 ml の割合となるように溶出溶媒を加える。ただし、蒸発残留物試験を行う場合はこの操作を省略してもよい。

## D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格

### 3 ゴム製の器具又は容器包装

#### (1) ゴム製の器具（ほ乳器具を除く。）又は容器包装

##### 2. 溶出試験

###### a フェノール

溶出溶媒として水を用いて作った試験溶液について、モノマー試験法中のフェノールの試験を行うとき、これに適合しなければならない。これに適合するとき、試験溶液中のフェノール量は  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下となる。

###### c 亜鉛

溶出溶媒として 4%酢酸を用いて作った試験溶液の 1 ml を採り、4%酢酸を加えて 15 ml としたのについて、原子吸光光度法又は誘導結合プラズマ発光強度測定法により亜鉛の試験を行うとき、これに適合しなければならない。これに適合するとき、試験溶液中の亜鉛量は  $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下となる。ただし、使用温度が  $110^\circ\text{C}$  を超える試料にあつては、 $95^\circ\text{C}$  に保ちながら 30 分間静置して試験溶液を調製する。

###### d 重金属

溶出溶媒として 4%酢酸を用いて作った試験溶液について、重金属試験を行うとき、これに適合しなければならない。これに適合するとき、試験溶液中の重金属量は鉛として  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下となる。ただし、使用温度が  $110^\circ\text{C}$  を超える試料にあつては、 $95^\circ\text{C}$  に保ちながら 30 分間静置して試験溶液を調製する。なお、硫化ナトリウム試液を加えるとき、白濁により試験に影響がある場合には、試験溶液をアンモニア水で中和して pH 7 以上とし、これにシアン化カリウム試液を加えたものについて試験を行う。

###### e 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は  $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下でなければならない。

ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用するシリコーンゴム製の器具又は容器包装にあつては 95%エタノール、油脂及び脂肪性食品に接触して使用するシリコーンゴム製以外のゴム製の器具又は容器包装にあつてはエタノール・イソオクタン（1：1）混液を溶出溶媒として用いる。

使用温度が  $40^\circ\text{C}$  以下で食品と接触して使用する時間が 30 分未満の器具であつて 4%酢酸を溶出溶媒として用いたときの蒸発残留物の量が  $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  を超える場合は、次の試験に適合しなければならない。

4%酢酸を溶出溶媒として用いて得られた蒸発残留物にクロロホルム 30 ml を加え、加

温した後これをろ過し、ろ液を重量既知の白金製、石英製又は耐熱ガラス製の蒸発皿に量る。更にクロロホルム 10 ml ずつで 2 回蒸発残留物を洗い、加温した後これをろ過し、ろ液を蒸発皿に合わせ、水浴上で蒸発乾固する。冷後、秤量して蒸発皿の前後の重量差 a (mg) を求め、次式によりクロロホルム可溶物の量を求めるとき、その量は 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下でなければならない。

$$\text{クロロホルム可溶物量 } (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{(a-b) \times \text{試験溶液の総量 (ml)} \times 1,000}{\text{試料の表面積 (cm}^2) \times \text{試験溶液の採取量 (ml)}}$$

ただし、b：試験溶液と同量の溶出溶媒について得た空試験値 (mg)

以上

## 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」として公布された。これにより規制対象となる化学物質が大幅に拡大された。主なものは、①有害金属の8元素から17元素への拡大、②発ガン性（Carcinogenicity）、変異原性（Mutagenicity）、生殖毒性（Reproductive toxicity）を有する物質（CMR物質）の導入、③アレルギー性のある香料の導入などである。しかし、市販玩具におけるこれらの化学物質の使用の有無、残存や溶出に関する知見等は極めて少ない。

これらのうち、有害金属17元素については、一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、ゲル状おもちゃでアルミニウム及びホウ素の溶出量が高いものがあることを明らかにした。またCMR物質については、発ガン性のカテゴリー1A及び1Bのうち玩具原料として使用される塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン及びベンゼンの残存量及び溶出量を調査した。そこで今年度は、CMR物質のうち発ガン性や変異原性のカテゴリー1A、1B及び2に属する芳香族第一級アミン類28種類について、市場に流通するポリウレタン、ナイロン及び繊維製玩具を調査した。さらに繊維製玩具については、EN71で規格が定められている着色料15種類についても調査した。

ポリウレタン製玩具34検体では、芳香族第一級アミン類のうち2,6-トリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、アニリン及び4,4'-ジアミノジフェニルメタンが複数の試料から検出された。いずれも原料のイソシアネート類がアミン類に分解して残存したものと推測された。残存量は0.4~39.6 µg/gであり、EUにおけるカテゴリー1A、1B及び2に属するCMR物質の濃度限度値（0.1%）の1/25以下であった。一部のポリウレタン製玩具について水40°C30分間の溶出試験を行ったところ、3検体から4,4'-ジアミノジフェニルメタンの溶出が認められた。溶出量はウレタンフォーム玩具で試料重量あたり0.4 µg/g、合成皮革玩具では試料面積あたり4~8 ng/cm<sup>2</sup>といずれも微量であった。一方、ナイロン製玩具8検体ではいずれの芳香族第一級アミン類も認められなかった。

繊維製玩具43検体については、芳香族第一級アミン類の水への溶出量を測定し、試験溶液に着色が認められた試料についてはEN71に従い着色料試験を行った。いずれの試料からも芳香族第一級アミン類の溶出は認められなかった。綿繊維製玩具のうち、黄、青とグレーのチェック柄及びデニム生地 of 3検体で試験溶液に着色が認められ、1検体からSolvent Yellow 1及びBasic Red 9が検出された。しかし残存量は0.02 µg/gと非常に微量であり、EN71における規制限度値（10 µg/g）の1/500であった。

以上のように、ポリウレタン、ナイロン及び繊維製玩具中の芳香族第一級アミン類及び着色料の残存を明らかにしたが、残存量はEUが設定する限度値を大幅に下回っており、水への溶出量も微量であった。以上のことから、国内に流通するこれらの玩具における芳香族アミン類については、安全性に懸念は認められず、直ちにこれらの化合物の規制を行う必要性はないと結論された。

## 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：

(一社)日本玩具協会

渡辺一成、布施智史：

(一財)化学研究評価機構

相川 泰、三宮 聡、菌部博則：

(一財)日本文化用品安全試験所

植田新二：(一財)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

各国や地域で乳幼児用玩具の安全性の見直しが行われ、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」として公布された。この改定玩具安全指令では、規制対象となる化学物質が大幅に拡大された。主なものは、①有害金属の8元素から17元素(Crは3価と6価を区分し、有機スズ化合物も含め19項目)への拡大、②発ガン性(Carcinogenicity)、変異原性(Mutagenicity)、生殖毒性(Reproductive toxicity)を有する物質(CMR物質)の導入、③アレルギー性のある香料の導入などである。対象となる化学物質の総数は数千物質にのぼる。しかし、玩具におけるこれらの用途、市販製品での使用の有無、残存または溶出に関する知見等は極めて少ない。

そのうち、有害金属17元素については、一

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、ゲル状おもちゃのアルミニウム及びホウ素が高濃度に溶出する事例を見いだした<sup>1)</sup>。またCMR物質については、発ガン性のカテゴリー1Aまたは1Bに属し玩具原料として使用される塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン及びベンゼンの残存量及び溶出量を調査した<sup>2)</sup>。

そこで今年度は、CMR物質のうち発ガン性または変異原性のカテゴリー1A、1Bもしくは2に属する芳香族第一級アミン類28種類及びそれらを生成する可能性がある着色料15種類を調査した。

ポリウレタンはイソシアネート類とポリオールが縮合してできるポリマーである。イソシアネート類は水と反応して容易にアミン類へと変化する。そのため、芳香環を有するイソシアネート類は、発ガン性を有する芳香族第一級アミン類へと変化し製品中に残存することになる(図1)<sup>3)</sup>。

またナイロン(ポリアミド)はアミド結合を有するポリマーの総称で、 $\epsilon$ -カプロラクタムをモノマーとするナイロン6と1,6-ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重合体であるナイロン66が大部分を占める。これらのナイロンは、芳香環を有する化合物をコモノマーとして重合することにより耐熱性や機械的強度が向上することから、芳香族第一級アミン類が使用される可能性がある<sup>4)</sup>。

また、着色料の中には発ガン性やアレルギー性を有するものや分解し芳香族第一級アミン類を生成するものがある。そのためEUで

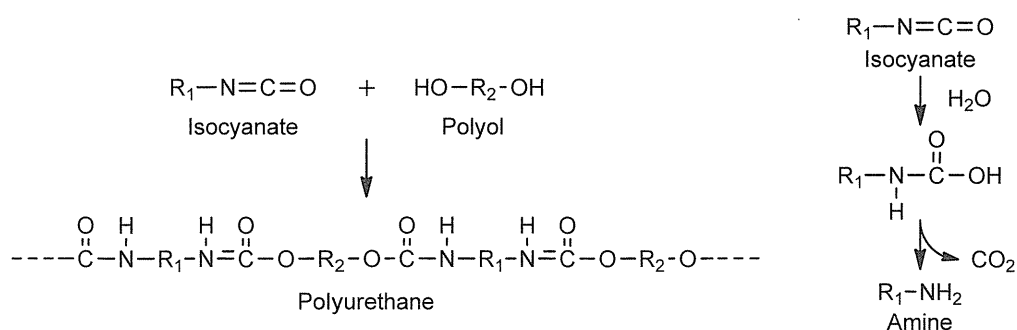


図1 イソシアネートからポリウレタンの生成(左), イソシアネートからアミンへの加水分解(右)

は欧州規格 EN71 において、繊維製玩具に使用する染料について 9 種類の芳香族第一級アミン類と 16 種類の着色料が規制されている<sup>5)-7)</sup>。このうち芳香族第一級アミン類 9 種類すべてと着色料 7 種類が、CMR 物質の発ガン性カテゴリー 1B もしくは 2 に属している。

以上のことから、今年度は国内で流通するポリウレタン、ナイロン及び繊維製玩具の芳香族第一級アミン類について調査を行うとともに、繊維製玩具の着色料についても調査を行った。

## B. 研究方法

### 1. 試料

玩具及びその部品:ポリウレタン 34 検体(ウレタンフォーム 15 検体、合成皮革(繊維にポリウレタンを含浸させ PVC でコーティングしたもの) 17 検体、ウレタンゴム 2 検体)、ナイロン 8 検体、繊維製玩具 43 検体(ポリエステル 34 検体、綿 9 検体)。表 1～4 に試料の種類、色、材質、対象年齢及び ST (玩具安全、Safety toy) マークの有無を示した。

### 2. 試薬

#### 1) 標準品

EU の玩具安全指令において規制対象となっている 32 種類の芳香族第一級アミン標準品について、化学名、略号、CAS 番号、CMR のカテゴリー、販売元及び純度を表 5 に示した。

そのうち、2,4-ジアミノアニソール、2,4-トリレンジアミンなど 22 種類のアミンについては、標準品ではなく混合標準溶液として調製したものを入手した。

また、*N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) 及び *N*-ニトロソジプロピルアミン (NDPA) は非常に不安定であり、ジアミノベンジジン (DABZ) 及び *N,N'*-ジアセチルベンジジン (DAcBZ) は溶媒に溶けにくいもしくは不溶で定量は困難であり、今回の測定対象から除外した。したがって、アミン類 28 種類を今回の測定対象とした。

さらに本研究で用いた着色料の名称、CAS 番号、分子量、CMR のカテゴリー、販売元及び純度を表 6 に示した。このうち Disperse Blue は今回の測定法で検出できなかったことから測定対象から除外した。したがって、着色料 15 種類を今回の測定対象とした。

#### 2) 試薬

ギ酸：LC/MS 用、エタノール：残留農薬・PCB 試験用 以上和光純薬工業 (株) 製

酢酸：精密分析用 シグマアルドリッチジャパン製

メタノール：LC/MS 用 関東化学 (株) 製

#### 3) 標準溶液

2,4-ジアミノアニソール等混合標準原液：2,4-ジアミノアニソール、2,4-トリレンジアミンなど表 5 に混合標準溶液として示したアミン類 22 種類をアセトニトリルに溶解し各 10

表1 ポリウレタン製玩具試料一覧

番号	種類	色	材質	対象年齢	ST マーク
PU1	楽器玩具	ベージュ	ウレタンフォーム	—	—
PU2	風呂用スポンジ	乳白	ウレタンフォーム	—	—
PU3	風呂用スポンジ	ピンク	ウレタンフォーム	—	—
PU4	カチューシャ	乳白	ウレタンフォーム	—	—
PU5	ブランケット	白	ウレタンフォーム	0ヶ月以上	—
PU6	ダーツ	グレー	ウレタンフォーム	6歳以上	—
PU7	コレクション玩具	グレー	ウレタンフォーム	15歳以上	無
PU8	アクセサリ	白	ウレタンフォーム	6歳以上	有
PU9	人形家具セット	白	ウレタンフォーム	3歳以上	有
PU10	人形家具セット	薄黄	ウレタンフォーム	3歳以上	有
PU11	風呂用玩具	黄	ウレタンフォーム	3歳以上	有
PU12	パーツ	黒	ウレタンフォーム	3歳以上	—
PU13	frisビー	青	ウレタンフォーム	6歳以上	有
PU14	ボール	白	ウレタンフォーム	3歳以上	有
PU15	ストラップ	薄黄	ウレタンフォーム	—	無
PU16a	ボール	白	合成皮革	6歳以上	無
PU16b		緑			
PU17a	ボール	白	合成皮革	1.5歳以上	有
PU17b		緑			
PU17c		オレンジ			
PU18a	ボール	青	合成皮革	2歳以上	無
PU18b		赤			
PU18c		黄			
PU18d		ピンク			
PU18e		緑			
PU18f		オレンジ			
PU19	鞆	ピンク	合成皮革	3歳以上	有
PU20	鞆	白	合成皮革	5歳以上	有
PU21	鞆	赤&白	合成皮革	3歳以上	有
PU22	鞆	黒	合成皮革	8歳以上	無
PU23a	ボール	ピンク	合成皮革	3歳以上	有
PU23b		白&黄			
PU24	チューブ	透明	ウレタンゴム	5歳以上	有
PU25	ビーズ玩具(糸)	透明	ウレタンゴム	6歳以上	有

—：不明

表2 ナイロン製玩具試料一覧

番号	種類	色	材質	対象年齢	ST マーク
PA1	乗り物玩具	黒	ナイロン	4歳以上	有
PA2	人形パーツ	ピンク	ナイロン	6歳以上	有
PA3	乗り物玩具	白	ナイロン	3歳以上	有
PA4	乗り物玩具	茶	ナイロン	3歳以上	有
PA5	乗り物玩具	グレー	ナイロン	3歳以上	有
PA6	ひも	黄	ナイロン	3歳以上	有
PA7	面ファスナー	黄	ナイロン	6ヶ月以上	—
PA8	面ファスナー	白	ナイロン	—	—

—：不明



表3 ポリエステル製玩具試料一覧

番号	種類	色	材質	対象年齢	ST マーク
PE 1a	アクセサリ	ピンク	ポリエステル	3歳以上	有
PE 1b		ピンク			
PE 1c		ピンク			
PE 1d		黄			
PE 2a	がらがら	茶	ポリエステル	0ヶ月以上	有
PE 2b		肌			
PE 2c		赤			
PE 2d		赤			
PE 2e		オレンジ			
PE 2f		青			
PE 2g		緑			
PE 3a	歯固め	黒	ポリエステル	6ヶ月以上	有
PE 3b		青			
PE 3c		茶			
PE 3d		ベージュ			
PE 3e		黄			
PE 4a	ドレス	白	ポリエステル	3歳以上	有
PE 4b		白			
PE 4c		白			
PE 5a	ぬいぐるみ	黒	ポリエステル	0歳以上	有
PE 5b		ベージュ			
PE 5c		ピンク			
PE 6a	ぬいぐるみ	黄	ポリエステル	0歳以上	有
PE 6b		青			
PE 7a	ぬいぐるみ	黒	ポリエステル	0歳以上	有
PE 7b		青			
PE 7c		ベージュ			
PE 8	がらがら	黄	ポリエステル	2ヶ月以上	有
PE 9a	知育玩具	茶	ポリエステル	6ヶ月以上	有
PE 9b		ピンク			
PE 9c		青			
PE 10a	知育玩具	赤	ポリエステル	6ヶ月以上	有
PE 10b		黄			
PE 10c		緑			

表4 綿製玩具試料一覧

番号	種類	色	材質	対象年齢	ST マーク
CT 1	人形の家具	ピンク	綿	3歳以上	有
CT 2	人形の家具	青	綿	3歳以上	有
CT 3	人形の家具	黄	綿	3歳以上	有
CT 4	人形の家具	茶&白	綿	3歳以上	有
CT 5	人形の家具	オレンジ&白	綿・ポリエステル	3歳以上	有
CT 6	人形の服	ベージュ	綿	2歳以上	有
CT 7	人形の服	青&グレー	綿	6歳以上	有
CT 8	人形の服	白	綿・ポリエステル	6歳以上	有
CT 9	人形の服	濃紺	綿(デニム生地)	6歳以上	有

表5 芳香族第一級アミン類一覧

化学名	略号	CAS 番号	CMR	販売元	純度 (%)	保持時間 (分)	MS1	MS2	Cone (V)	Collision (eV)	定量限界 (ng/mL)
Tolylene-2,6-diamine <sup>*1</sup>	2,6-TDA	823-40-5	M2	A	>98	1.16	122.9	105.9	30	16	1
2,4-Diaminoanisole	DAA	615-05-4	C1B, M2	B <sup>*2</sup>	-	1.71	139.1	108.0	20	16	5
Tolylene-2,4-diamine <sup>*1</sup>	2,4-TDA	95-80-7	C1B, M2, R2	B <sup>*2</sup>	-	1.75	122.9	105.4	30	18	1
Aniline <sup>*3</sup>	ANL	62-53-3	C2, M2	C	>99	2.06	93.9	76.9	35	16	1
1,5-Diaminonaphthalene <sup>*1</sup>	NDA	2243-62-1	C2	A	>97	2.06	159.0	115.0	40	30	5
Benzidine	BZD	92-87-5	C1A	B <sup>*2</sup>	-	2.47	185.0	168.0	25	18	2
4,4'-Oxydianiline <sup>*1</sup>	OA	101-80-4	C1B, M1B, R2	B <sup>*2</sup>	-	2.93	200.9	107.9	35	20	1
Cyclohexylamine <sup>*1</sup>	CHA	108-91-8	R2	A	>99	4.54	99.9	82.9	25	12	1
2-Methoxyaniline	MOA	90-04-0	C1B	B <sup>*2</sup>	-	4.96	124.0	108.9	30	16	1
2-Toluidine	TD	95-53-4	C1B	B <sup>*2</sup>	-	5.48	108.0	90.9	35	16	1
4,4'-Diaminodiphenylmethane <sup>*1</sup>	4,4'-MDA	101-77-9	C1B, M2	B <sup>*2</sup>	-	6.54	198.9	105.9	35	24	1
4-Chloroaniline	CA	106-47-8	C1B	B <sup>*2</sup>	-	7.30	127.9	92.9	30	18	2
3,3'-Dimethoxybenzidine	MOBZ	119-90-4	C1B	B <sup>*2</sup>	-	7.48	244.9	230.0	35	18	2
3,3'-Dimethylbenzidine	MBZ	119-93-7	C1B	B <sup>*2</sup>	-	7.51	212.9	180.3	45	32	2
4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidine <sup>*1</sup>	DABP	838-88-0	C1B	B <sup>*2</sup>	-	7.79	226.9	120.0	45	28	2
4-Cresidine	CR	120-71-8	C1B	B <sup>*2</sup>	-	7.74	138.0	122.9	30	18	2
4,4'-Thiodianiline	SA	139-65-1	C1B	B <sup>*2</sup>	-	8.34	217.0	123.9	35	22	2
2,4,5-Trimethylaniline	TMA	137-17-7	C1B	B <sup>*2</sup>	-	8.45	136.2	120.9	35	16	2
3-Amino-9-ethyl carbazole	AEC	132-32-1	C1B	A	>90	9.10	210.9	181.9	40	24	1
4-Chlorotoluidine	CTD	95-69-2	C1B, M2	B <sup>*2</sup>	-	8.84	141.9	106.9	30	18	2
2-Naphthylamine	2NA	91-59-8	C1A	B <sup>*2</sup>	-	8.40	144.0	127.0	30	22	2
4-Aminodiphenyl	4AP	92-67-1	C1A	B <sup>*2</sup>	-	9.16	169.9	151.9	20	10	2
2-Amino-4-nitrotoluene	ANT	99-55-8	C2	B <sup>*2</sup>	-	8.97	153.0	107.0	30	18	5
3,3'-Dichlorobenzidine	CBZ	91-94-1	C1B	B <sup>*2</sup>	-	9.91	252.6	217.1	45	22	5
2-Aminodiphenyl	2AP	90-41-5	C2	C	>98	9.65	170.1	152.0	35	28	1
4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	CMDA	101-14-4	C1B	B <sup>*2</sup>	-	10.02	266.9	230.9	45	22	2
4-Aminoazobenzene	AAB	60-09-3	C1B	B <sup>*2</sup>	-	10.05	197.9	76.9	30	22	2
2-Aminoazotoluene	AAT	97-56-3	C1B	B <sup>*2</sup>	-	10.62	225.8	90.9	30	22	2
<i>N</i> -Nitrosodimethylamine <sup>*3</sup>	NDMA	62-75-9	C1B	A	>99	-	-	-	-	-	-
<i>N</i> -Nitrosodipropylamine <sup>*3</sup>	NDPA	621-64-7	C1B	A	>98	-	-	-	-	-	-
Diaminobenzidine <sup>*3</sup>	DABZ	91-95-2	C1B, M2	A	>98	-	-	-	-	-	-
<i>N,N'</i> -Diacetylbenzidine <sup>*3</sup>	DACBZ	613-35-4	C1B, M2	A	>97	-	-	-	-	-	-

CMR C : 発ガン性 (Carcinogenicity)、M : 変異原性 (Mutagenicity)、R : 生殖毒性 (Reproductive toxicity)、1A、1B 及び 2 : カテゴリーレベル  
販売元 A : 東京化成工業 (株)、B : 関東化学 (株)、C : 和光純薬工業 (株)

\*1 前報にて測定対象だったアミン、\*2 混合標準溶液 (10 µg/mL アセトニトリル溶液)、\*3 分析不能のため今回は測定対象外とした

表6 着色料一覧

着色料名	CAS 番号	分子量	CMR	販売元	純度 (%)	保持時間 (分)	定量イオン ( $m/z$ )	定量限界	
								試験溶液あたり ( $\mu\text{g/mL}$ )	試料重量あたり ( $\mu\text{g/g}$ )
Disperse Blue 3	2475-46-9	296.3	—	A	20	12.6	297.1238 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.5	0.1
Disperse Blue 106	12223-01-7	335.4	—	B	—	14.6	336.1130 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.5	0.1
Disperse Blue 124	61951-51-7	377.4	—	B	—	16.7	378.1228 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.1	0.02
Disperse Yellow 3	2832-40-8	269.3	C2	A	30	15.1	270.1249 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.1	0.02
Disperse Orange 3	730-40-5	242.2	—	A	90	14.9	243.0883 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.1	0.02
Disperse Orange 37/76	12223-33-5/ 13301-61-6	392.2	—	B	98	18.2	392.0677 ( $[\text{M}]^+$ )	0.1	0.02
Disperse Red 1	2872-52-8	314.3	—	A	95	15.8	315.1459 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.1	0.02
Solvent Yellow 1	60-09-3	197.2	C1B	A	98	14.4	198.1036 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.1	0.02
Solvent Yellow 2	60-11-7	225.3	—	C	—	16.6	226.1348 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.1	0.02
Solvent Yellow 3	97-56-3	225.3	C1B	A	97	17.7	226.1349 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )	0.1	0.02
Basic Red 9	569-61-9	323.8	C1B	A	85	9.1	288.1505 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ )	0.1	0.02
Basic Violet 1	8004-87-3	393.9	—	C	—	14.2	358.2284 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ )	0.1	0.02
Basic Violet 3	548-62-9	407.9	C2	C	—	14.9	372.2439 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ )	0.1	0.02
Acid Red 26	3761-53-3	480.4	—	A	—	9.5	217.0132 <sup>*1</sup> ( $[\text{M}-2\text{Na}]^{+2}$ )	5.0 <sup>*2</sup>	1.0 <sup>*2</sup>
Acid Violet 49	1694-09-3	733.9	C2	C	—	12.3	712.2491 ( $[\text{M}-\text{Na}^++\text{H}]^+$ )	0.2	0.02
Disperse Blue 1 <sup>*2</sup>	2475-45-8	268.3	C1B	A	30	—	—	—	—

CMR C : 発ガン性 (Carcinogenicity)、1B 及び 2 : カテゴリーレベル

販売元 A:Sigma-Aldrich、B:FLUKA、C: 和光純薬工業 (株)

純度 —: 製品に記載なし

\*<sup>1</sup> ネガティブモードで測定、\*<sup>2</sup> 分析不能のため今回は測定対象外とした

μg/mL とした混合標準溶液 (Azodyes-Mix 6)

関東化学 (株) 製

2,6-トリレンジアミン等混合標準原液 : 2,6-トリレンジアミン、アニリン、1,5-ジアミノナフタレン、シクロヘキシルアミン、3-アミノ-9-エチルカルバゾール、2-アミノビフェニル標準品をそれぞれ 10 mg とり、アセトニトリルを加えて 10 mL の混合溶液とした。この液 1 mL をとりアセトニトリルで 100 mL とした (10 μg/mL)。

アミン類混合標準原液 : 2,4-ジアミノアニール等混合標準原液及び 2,6-トリレンジアミン等混合標準原液各 1 mL を混合し、アセトニトリルで 10 mL とした (1 μg/mL)。

アミン類混合標準溶液 : アミン類混合標準原液を 4%酢酸で適宜希釈したものをアミン類混合標準溶液とした。

着色料混合標準原液 : Disperse Blue 3、Disperse Blue 106、Disperse Blue 124、Disperse Yellow 3、Disperse Orange 3、Disperse Orange 37/76、Disperse Red 1、Solvent Yellow 1、Solvent Yellow 2、Solvent Yellow 3、Basic Red 9、Basic Violet 1、Basic Violet 3、Acid Red 26、Acid Violet 49 の標準品をそれぞれ 10 mg とり、エタノールを 90 mL 加えた。超音波発生装置を用いて溶解させたのち、さらにエタノールを加え 100 mL とした (100 μg/mL)。

着色料混合標準溶液 : 着色料混合標準原液をエタノールで適宜希釈したものを着色料混合標準溶液とした。

### 3. 装置及び器具

高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC/MS/MS) : Acquity Waters 社製

高速液体クロマトグラフ-飛行時間質量分析計 (LC/TOF-MS) : Acquity Waters 社製

超音波発生装置 : BRANSON 2510 ヤマト科学 (株) 製

### 4. LC/MS/MS 測定条件

カラム : Acquity HSS T3 (2.1 mm i.d.×100 mm, 1.8 μm); カラム温度 : 40°C; 移動相 : A 0.1% ギ酸、B 0.1% ギ酸/メタノール、B 1% (5 min) → 直線グラジエント (5 分) → B 95% (2 分); 流速 : 0.3 mL/min; 注入量 : 10 μL; イオン化法 : ESI (+); 測定モード : MRM; キャピラリー電圧 : 3 kV

### 5. LC/TOF-MS 測定条件

カラム : Acquity HSS T3 (2.1 mm i.d.×100 mm, 1.8 μm); カラム温度 : 40°C; 移動相 : A 0.1% ギ酸、B 0.1% ギ酸/アセトニトリル、B 15% (4 分) → 直線グラジエント (16 分) → B 100% (10 分); 流速 : 0.2 mL/min; 注入量 : 5 μL; イオン化法 : ESI (+); 測定モード : SCAN; キャピラリー電圧 : 3 kV

### 6. 試験方法

#### 1) ポリウレタン製玩具のアミン類

##### (a) 残存量

試験溶液の調製は前報<sup>3)</sup>に従った。細切した試料 50 mg を 50 mL 容スクリーキャップ付きガラス試験管にとり、メタノール 20 mL を加え 60°C で一晩静置した。冷後抽出液を採取し、メタノールで残さを洗浄した。これらを合わせ、4%酢酸 1 mL を添加後エバポレーターで 1 mL 以下まで濃縮した。4%酢酸を加え 10 mL に定容し、0.45 μm のフィルターでろ過したものを LC/MS/MS により測定した。

##### (b) 溶出量

試験溶液の調製は前報<sup>3)</sup>に従った。ウレタンフォームは 50 mg、合成皮革は 5 cm<sup>2</sup> を切り取り試料とした。50 mL 容スクリーキャップ付きガラス試験管に水 10 mL を入れて 40°C に加温したのち試料を浸し 40°C の水浴中で 30 分間放置した。試験後、試料に吸収された水をガラス試験管の壁に押し付けるようにして