食品衛生基準科学研究費補助金

食品安全科学研究事業

食品用器具・容器包装等の食品衛生に係る安全性確保の推進に資する研究

（課題番号：25ZA1002）

令和 7 年度　総括・分担研究報告書

研究代表者　阿部 裕　　国立医薬品食品衛生研究所

研究分担者　藤原恒司　　国立医薬品食品衛生研究所

令和 8 年（2026 年）3 月

目　　次

I. 総括研究報告書　1

食品用器具・容器包装等の食品衛生に係る安全性確保の推進に資する研究　1

阿部 裕

II. 分担研究報告書　19

１．器具・容器包装等の規格基準に関する研究　19

阿部 裕

＜その１＞ 器具・容器包装の規格基準に関する研究　22

阿部 裕、六鹿元雄、酒井信夫、藤原恒司

＜その２＞ おもちゃの規格基準に関する研究　33

阿部 裕、六鹿元雄、酒井信夫、藤原恒司

＜その３＞ 洗浄剤の規格基準に関する研究　76

阿部 裕、六鹿元雄、酒井信夫、藤原恒司

２．市販製品に残存する化学物質に関する研究　97

藤原恒司

＜その１＞ 溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験　101

六鹿元雄、片岡洋平、山口未来、藤原恒司、阿部 裕

＜その２＞ リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤に関する調査　121

佐藤 環、水口智晴、尾崎麻子、岸 映里、浅川大地、柿並正剛

＜その３＞ リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査（２）　150

水口智晴、尾崎麻子、岸 映里、佐藤 環、浅川大地、柿並正剛

＜その４＞ 食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究（第２報）　159

藤原恒司、平川 栞、近藤 翠、黒原 崇、六鹿元雄、阿部 裕

＜その５＞ 市販ゴム製手袋の溶出規格適合性に関する実態調査　175

若山貴成、權田結乃、藪谷充孝、六鹿元雄、山口未来、阿部 裕

＜その６＞ 市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査　185

櫻木大志、藪谷充孝、六鹿元雄

＜その７＞ HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討　194

阿部 裕、近藤 翠、阿部智之、岩越景子、渡辺一成、早川雅人、永井慎一郎、大橋公泰、藤原恒司、酒井信夫

＜その８＞ ポジティブリスト収載物質の分析情報の収集　213

藤原恒司、阿部 裕、山口未来、近藤 翠、酒井信夫、六鹿元雄、市川千種、緒方幸恵、鈴木悦子、野上知花、山岸陽子

III. 研究成果の刊行に関する一覧表　231

食品衛生基準科学研究費補助金（食品安全科学研究事業）
総括研究報告書

食品用器具・容器包装等の食品衛生に係る安全性確保の推進に資する研究

研究代表者　阿部 裕　　国立医薬品食品衛生研究所　食品添加物部　第二室長

研究要旨

食品用器具・容器包装、乳幼児用おもちゃおよび洗浄剤（以下、「器具・容器包装等」）の安全性は、食品衛生法及び食品衛生法に基づき告示された『食品、添加物等の規格基準』（昭和34年12月28日告示第370号）により担保されている。このうち器具・容器包装については、合成樹脂製の器具・容器包装を対象に、令和2年6月からポジティブリスト（PL）制度による管理も始まり、これらの材質に関する安全性確保の取組が一層強化された。また一方で、持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals, SDGs）等の国際的な取組として脱炭素化・脱プラの取組が進められ、合成樹脂等の化学合成品から紙や木材などの天然素材への切り替えに加え、新規材質やリサイクル材質を利用した多様な製品の開発が加速している。このような状況を踏まえ、各材質のリスクの程度や国際的動向を考慮した規格の在り方について整理を進める必要が生じている。一方、乳幼児用おもちゃ及び洗浄剤の規格基準は長らく改正されていないため、実態との齟齬や器具・容器包装の規格基準と整合性が取れていない部分が存在している。そこで本研究では、器具・容器包装等の規格基準に関する研究及び市販製品に残存する化学物質に関する研究を実施した。

器具・容器包装等の規格基準に関する研究では、地方衛生研究所、登録検査機関、業界団体及び学術界の実務担当者から構成されるワーキンググループ（WG）をそれぞれ設置し議論した。器具・容器包装の規格基準については、個別規格のない合成樹脂や天然材質等、材質別規格が未設定の器具・容器包装に対して一定水準の安全性の確保を目的とした暫定的な対応の方向性について整理を行った。その結果、全ての器具・容器包装に共通するCd及びPbの溶出規格を設定することが簡便性及び有効性の観点から適当であると結論された。おもちゃの規格基準に関しては、おもちゃと器具・容器包装の規格基準の比較、さらには業界自主基準である玩具安全基準（Safety Toy（ST）基準）との比較を行った。また、令和7年に改正された消費生活用製品安全法の内容、それに対するST基準の対応に加え、欧州連合において2030年から施行予定となっている新しい玩具安全規則に関する情報を取りまとめ、今後の課題についても改めて整理した。加えてお面の塗膜から溶出する元素及び塗膜の材質に関する調査も行った。洗浄剤の規格基準に関しては、制度的背景及び過去の検討内容を改めて整理するとともに、洗浄剤の規格基準の改正のポイントとして、主に、ヒ素、重金属及びメタノール試験法の改正、2種類の着色料の削除及び生分解度の削除について検討を行った。試験法については現行法を維持しつつ同等以上の試験法の使用を可能とするのが良いとされたが、ヒ素及び重金属試験については目視の試験であ

ることから継続的に議論することとなった。着色料については、インダントレンブルーRS及びウールグリーンBSについて、規格基準から削除することが適当とされた。また、生分解度の規格についても、実施が不可能であるうえ現行規格における判定が困難となっていること、現在主流の界面活性剤の高い生分解性や長年の使用実績や知見の蓄積があること、規格削除による影響は限定的であることを踏まえ削除することが適当であるとされた。いずれの場合においても次年度も継続して議論を行うこととなった。また、規格基準改正の際には、事業者や試験所への影響を考慮して丁寧に行うべきとされた。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験、リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤等に関する調査、リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査、食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究、市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証、市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査、HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討及びポジティブリスト収載物質の分析情報の収集を実施した。溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験では、アルミ箔を用いて溶出試験における精度管理手法としての有用性を検証し、一部の溶出試験条件では溶出溶媒を再考することとなったが、その他の条件では良好な結果が得られており、溶出操作の精度管理手法として用いることが可能であると期待された。リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤等に関する調査では、一部の試料から複数のハロゲン系難燃剤が含まれていることが明らかとなった。また、リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査でも、一部の試料からハロゲン（第 17 属元素）が高濃度で検出されており、難燃剤に由来すると推定された。その他に Cd, As, Pb 等の有害元素や希土類元素も含まれていた。食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究では、2 種の安定剤に紫外線を照射することにより得られる生成物を単離、精製し、さらに構造解析を行うとともに、Derek Nexus 及び Case Ultra による Ames/QSAR によってこれらの生成物の Ames 変異原性を評価し、INACTIVE および Negative と判定された。市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証では、「食品衛生法適合」の表示がない市販ゴム製手袋を中心に規格適合性を確認した。フェノール及びホルムアルデヒドの規格には全て適合していたが、Zn 及び蒸発残留物量は一部の試料で食品衛生法の規格値を超過した。市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査では、市販の PVC 製手袋について蒸発残留物試験を実施し、食品衛生法適合の記載のある検体ではいずれも規格値を満たしていることを明らかにした。一方、PL に収載されていない物質の溶出や、おもちゃで規制されているフタル酸エステルが含有されている検体も確認された。HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討では基準物質の選定、RMS 値の算出を行い、RMS 法と通知試験法による定量値を比較した。また、装置条件のわずかな違いは定量に影響はなく、室内再現精度も良好であったが、使用する HSS の注入機構により定量値が大きく変わる可能性が示唆された。ポジティブリスト収載物質の分析情報の収集では、複数の分析機器メーカーの協力を得て、46 物質を対象に、LC-MS/MS

分析における分析情報を収集し公開を目的としてデータ表としてまとめた。

研究分担者
藤原　恒司　国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

食品用器具・容器包装、乳幼児用おもちゃおよび洗浄剤（以下、「器具・容器包装等」）の安全性は、食品衛生法及び食品衛生法に基づき告示された『食品、添加物等の規格基準』（昭和34年12月28日告示第370号）により担保されている。このうち器具・容器包装については、合成樹脂製の器具・容器包装を対象に、令和2年6月からポジティブリスト（PL）制度による管理も始まり、これらの材質に関する安全性確保の取組が一層強化された。また一方で、持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals, SDGs）等の国際的な取組として脱炭素化・脱プラの取組が進められ、合成樹脂等の化学合成品から紙や木材などの天然素材への切り替えや新規材質を利用した多様な製品の開発が加速している。このような状況を踏まえ、各材質のリスクの程度や国際的動向を考慮した材質別規格の在り方について整理を進める必要が生じている。また、乳幼児用おもちゃ及び洗浄剤の規格基準は長らく改正されていないため、実態との齟齬や器具・容器包装の規格基準と整合性が取れていない部分が存在している。そこで本研究では、器具・容器包装、おもちゃ及び洗浄剤の各規格基準見直しに向けた課題整理を行うこととした。

また、器具容器包装等には、製品を製造するために使用される原材料、添加剤および不純物等の様々な化学物質が残存している。また、製造、流通、使用等の各段階において製品は様々な環境にさらされるため、製品内に新たな化学物質が生じる可能性もあり、近年ではリサイクルプラスチック製品に残存するリサイクル材料由来の化学物質についても注目されている。製品中に残存する化学物質は食品等を介してヒトにばく露される可能性があるため、器具・容器包装等の安全性を確保するためには、製品に残存する化学物質や、その溶出量等を把握することが重要である。一方、器具・容器包装等の安全性を担保するために規格基準が定められているが、規格基準の適否判定を行うための試験法は世界的な技術の進歩に合わせて適宜見直す必要がある。そこで、市販製品に残存する化学物質に関する研究として、溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験、リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤等に関する調査、リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査、食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究、市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証、市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査、HS-GCを用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討を実施した。

B. 研究方法

１．器具・容器包装等の規格基準に関する研究

１．１　器具・容器包装の規格基準に関する研究

初めに、R6 検討委員会における課題点の再整理を行った。また、課題点への対応を踏まえた規格基準の改正に向けた理解の一致を図る目的で規格基準の改正原案を国立衛研にて作成した（衛研原案）。続いて、国立衛研、地方衛生研究所、登録検査機関及び業界団体の実務担当者から構成される規格基準改正ワーキンググループ（改正 WG（器具容器））を設置し、R6 検討委員会の課題点及び衛研原案を踏まえ

た意見交換を行った。

１．２　おもちゃの規格基準に関する研究

１）規格基準、改正消安法、EU の玩具安全規則及び ST 基準の整理

『第４　おもちゃ』と『第３　器具及び容器包装』との制度的差異、改正消安法及び EU の玩具安全規則の内容整理、並びにこれらに対する ST 基準の対応状況、ST 基準と『第４　おもちゃ』との違いに関する整理については、業界団体、地方衛生研究所、登録検査機関、国立衛研の実務担当者により構成される規格基準改正ワーキンググループ（改正 WG（玩））において行った。

２）お面の塗膜からの 8 元素の溶出量及び塗膜の材質調査

① 試料

小売店、100 円均一ショップ等並びにインターネットで購入したお面 41 種類から色別に採取した塗膜 83 検体。

② 溶出量の測定

お面に施された塗装をルーターで削り取った後、平織のステンレス鋼製網ふるい（目開きの呼び寸法 0.5 mm）を通過するもので 10 mg 以上得られたものを試料とした。

試験溶液の調製は ST 基準に準じた。すなわち、試料を 37℃±2℃において、その質量の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸溶液と混合した。試料の質量が 10 mg～100 mg の間にある場合は、37℃±2℃において、試料を 5.0 mL の 0.07 mol/L 塩酸溶液と混合した。1 分間振り混ぜ、pH 試験紙で混合物の酸性度を確認し、pH 値が 1.5 より高い場合は pH 値が 1.0～1.5 の間になるまで 2 mol/L 塩酸溶液を振り混ぜながら滴下した。混合物に光が当たらないように遮光し、37℃±2℃において、混合物を連続して 1 時間振り混ぜた後、1 時間放置し、抽出液を薄膜フィルターでろ過したものを試験溶液とした。

試験溶液を ICP-OES で測定し、標準溶液から作成した検量線を用いて試験溶液中の各元素を定量したのち、ST 基準の補正値で補正した値を溶出量とした。

③ 塗膜の材質判別

試料は溶出量測定と同様に削り取ったものを用いた。あらかじめ炎色反応によりその色を確認し、炎色が緑～青緑色を呈した場合には、その材質をポリ塩化ビニル(PVC)と推定した。続いて一部の試料を対象に熱分解 GC-MS 測定を行い、得られたパイログラムと既報のデータブックにおけるパイログラムを比較し、材質を判別した。

１．３　洗浄剤の規格基準に関する研究

１）改正 WG（洗）における検討

食品衛生法における洗浄剤の規格基準設定の経緯、対象となる洗浄剤の現状及び課題の再整理等については、学術界、業界団体、地方衛生研究所及び国立医薬品食品衛生研究所の学識経験者から構成される規格基準改正ワーキンググループ（改正 WG（洗））において検討を行った。

２）市販流通品の実態調査

東京都、神奈川県、茨城県及び新潟県内のドラッグストア、スーパーマーケット、コンビニエンスストア、100 円ショップ、ホームセンター、ディスカウントストア及び家電量販店の台所用洗浄剤売り場において販売されている商品を対象とし、製品表示に基づき用途別に、「野菜等用：野菜、果物、食器及び調理器具用」、「食器等用：食器及び調理器具（スポンジ、シンク、コンロ回り、ふきん等を含む）」及び「食洗機用：食洗機専用」の 3 つの区分に分類し、それぞれの構成割合を算出した。

３）試験法に関するアンケート調査

本研究課題の研究協力者である登録検査機関 11 機関及び地方衛生研究所 11 機関の計 22

機関を対象に、2025 年 12 月 2 日に各機関の研究協力者宛に試験法に関するアンケートをメールで送付した。回答は各研究協力者から研究代表者宛にメールで送付した。回答期限は 2025 年 12 月 15 日とした（回答期間 : 2 週間）。

２．市販製品に残存する化学物質に関する研究

２．１　溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験

１）共同試験ワーキンググループ

地方衛生研究所、登録検査機関の実務経験者から希望者を募り、「共同試験ワーキンググループ」を設置し、共同実験プロトコル及び結果報告シートを作成した。さらに、得られた結果の解析方法及び結果についての意見交換を行った。

２）室間共同実験の実施

試料は国立衛研にて Al 箔（マイホイル、厚さ 12 μm、株式会社 UASJ 製箔製）を 2 cm×5 cm に切断して試験片を作成したのち、ねじ口 PP 製の容器（50 mL 容）に試験片を軽く折り曲げて入れたもの 15 試料及びブランク試験用として試験片を入れない容器 6 試料の合計 21 試料を、令和 7 年 9 月 10 日～9 月 11 日の間に各試験所に送付した。

室間共同実験は「共同実験プロトコル」（別添）に従い実施した。本プロトコルには、試験操作のほか、配付試料の保管、操作に関する注意事項等を示した。

試験操作は、25℃ 60 分間、60℃ 30 分間及び 90℃ 30 分間の溶出操作を各 5 併行（ブランク試験は各 2 併行）で試験所ごとに指定した期間内（５日間）に行い、調製した試験溶液は速やかにクール便で国立衛研に返送した。

各試験所で調製した試験溶液は、国立衛研にて、25℃ 60 分間の場合は 0.2 mL、60℃ 30 分間の場合は 1 mL、90℃ 30 分間の場合は 0.2 mL の試験溶液を採り、6%硝酸を加えて 10 mL とし、この液に内部標準溶液を 50 μL 加えて測定溶液を調製した。それぞれのブランク試験溶液についても同様に操作し、得られた溶液をブランク測定溶液とした。

測定溶液及びブランク測定溶液について、ICP-OES で測定し、あらかじめ Al 標準溶液を用いて作成した検量線から、試験溶液中の Al 濃度を求め、試料重量あたりの Al 溶出量を算出した。なお Ga を内標準物質とした。

３）結果の解析

参加試験所から報告された室間共同実験結果は、Codex 分析・サンプリング部会の関連文書である CXG64-1995 8) に示されたプロトコルに従い、Microsoft Excel 2024 を使用して解析し、併行相対標準偏差（RSDr %）、室間再現相対標準偏差（RSDR %）を算出した。

２．２　リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤に関する調査

１）試料

令和 6 年度に実施した XRF 分析の結果、塩素または臭素が高濃度（100 μg/g 以上）で検出された 5 検体を試料とした。なお、複数の材質や色で構成される玩具については、リサイクルプラスチックが使用された可能性が高いと推測された黒色プラスチック部分を分析対象とした。

２）測定

測定対象は臭素系難燃剤 39 種類（TriBDEs（#17、28、30）、TetraBDEs（#47、49、66、71、77）、PentaBDEs（#85、99、100、119、126）、HexaBDEs（#138、139、140、153、154、156、169）、HeptaBDEs（#171、180、183、184、191）、OctaBDEs（#196、197、201、203、204、205）、NonaBDEs（#206、207、208）、DecaBDE（#209）、HBCDDs（α-、β-、γ-）、TBBPA）及び塩素系難燃剤 7 種類（Dec、Dec 602、Dec 603、Dec 604、

Chlordene plus、*syn*-DP、*anti*-DP）とした。

臭素系難燃剤（PBDEs）はガスクロマトグラフ・高分解能型質量分析計（GC/HRMS）を用いて、塩素系難燃剤（HBCDDs）及び TBBPA は液体クロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計（LC-MS/MS）を用いて測定した。

３）定性分析

IEC 62321 で示された方法に準じて抽出を行った。すなわち、2～3 mm に細切した試料約 0.5 g を量り採り、トルエンを用いてソックスレー抽出を行った。抽出液を減圧濃縮してトルエンで 50 mL に定容し、遠心分離（3,000 rpm、10 分間）して得られた上清を GC/HRMS 用測定溶液とした。上清を一部分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、等倍でアセトニトリルを加えて溶解したものを LC-MS/MS 用測定溶液とした。試料を用いずに、同様に操作して得られた溶液をブランク試験溶液とした。S/N ＞3 で検出されたものを含有していると判断した。

４）定量分析法の検討

定性分析で得たソックスレー抽出液を用いて“貧溶媒添加による沈殿の有無”、“貧溶媒添加時の目的物質の回収率”及び“貧溶媒添加によるマトリックス効果への影響”について検討し定量分析における各種条件の最適化を行った。

２．３　リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査（２）

１）試料

乳幼児を対象として販売されている玩具等のうち、黒色プラスチックが使用された玩具を中心に 11 試料を選定した。一部の歯ブラシは「玩具」に該当しないが、遊具的要素を備えていると判断されることから、玩具と同様の衛生管理が必要とし、持ち手及び柄の部分を試料として分析した。また、一部 6 歳以上、7 歳以上と記載されており、販売サイト上に対象年齢の記載はなかったが、「保育園」、「幼稚園」等のキーワードが設定されていたことから、食品衛生法の対象となると考えて試料として選定した。全ての試料においてリサイクルプラスチック使用と明記された試料はなかった。複数の材質や色で構成される玩具については、リサイクルプラスチックである可能性が高いと思われる黒色プラスチック部分を分析対象とした。

２）材質の確認

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）を用いて各試料の材質を確認した。

３）金属含有量の測定

① XRF 分析

分析対象部位の平面部分を切り出して XRF 分析に用いた。平面部分のない試料については切り出した 2 cm 角程度の試料をホットプレート上（150～200℃）にて融解して平面状に成形した。

分析対象は R6 年度検討したスクリーニング分析法の対象元素である Cd、Pb、Hg、Cr、Br、Cl 及び Sb とした。

② ICP-MS 分析

2～3 mm 角に細切した試料 0.1 g を石英製の分解管に量り取り、硝酸 7 mL を添加してマイクロ波分解装置にて分解した。分解後硝酸 8 mL を追加し、超純水で 50 mL に定容した。これを超純水で適宜希釈して ICP-MS を用いて分析した。

分析対象元素は B、Al、スカンジウム（Sc）、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Se、Sr、イットリウム（Y）、Cd、Sn、Ba、La、セリウム（Ce）、プラセオジム（Pr）、ネオジム（Nd）、サマリウム（Sm）、Eu、Gd、Tb、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）及び Pb とした。それぞれに適切な内標準物質で補正した内標準法による検量

線を作成し、試験溶液中の金属元素を定量した。

２．４　食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究（第２報）

１）対象安定剤

2種類の安定剤(2,4-di-tert-butylphenyl 3',5'-di-*tert*-butyl-4'-hydroxy-benzoate（物質 **1**）及び4-((4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)-2,6-di-*tert*-butylphenol（物質 2）を対象とした。

２）反応溶液の調製

物質 1 および物質 2 を石英製の試験管に 10 mg 量りとり、5 mL の HFIP または DCM を加えて溶解した。この溶液に対して波長 254 nm の紫外線を約 0.5 mW/cm^2 の強度で 16～18 hr 照射した。得られた反応溶液をメタノールで 200 倍に希釈して LC-MS を用いて生成物の確認を行った。

３）生成物の単離

分離、精製のため、物質 1 および物質 2 を試験管 1 本あたり 10～50 mg 量りとり、5 mL の HFIP または DCM を加えて溶解した。この溶液に対して波長 254 nm の紫外線を約 0.5 mW/cm^2 の強度で 16～64 hr 照射した。この操作で得られた反応溶液をエバポレーターで濃縮乾固し、分離精製用の試料とした。

シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び分取 HPLC による分離、精製を順次行い目的とする生成物をそれぞれ得た。

４）生成物の構造解析

LC-QTof-MS による精密質量分析及び各種 NMR 測定を行い生成物の構造を解析した。

５）遺伝毒性の評価

遺伝毒性を Ames 試験の変異原性を予測する(Q)SAR 手法 (Ames/QSAR) により評価した。Ames/QSAR は、知識ベース型の Derek Nexus (ver6.4.1, Lhasa 社)及び統計ベース型の Case Ultra (ver1.2.9.1, MultiCASE 社) を用いた。

２．５　市販ゴム製手袋の溶出規格適合性に関する実態調査

１）試料

市販のゴム製手袋 28 検体（適合表示あり 9 検体、適合表示なし 19 検体）を対象とした。材質の内訳は、ニトリルブタジエンゴム 17 検体、天然ゴム 8 検体、クロロプレンゴム 3 検体であった。

２）試験溶液の調製

検体表面のほこり等を除去したのち、表面積 1 cm^2 あたり 2 mL の割合の食品擬似溶媒を用いて溶出試験を行い試験溶液を調製した。食品擬似溶媒は、水および 4%酢酸を使用した。浸漬法では、片面 5 cm×5 cm（両面で計 50 cm^2）以上の検体をあらかじめ 60℃に加温した食品擬似溶媒に浸し、水浴で 60℃30 分間加温して試験溶液とした。片面溶出法では、100 cm^2 の検体を片面溶出器に設置し、あらかじめ 60℃に加温した 200 mL の食品擬似溶媒を注ぎ入れたのち、水浴で 60℃30 分間加温して試験溶液とした。

３）分析対象物の定量

① フェノール

食品擬似溶媒として水を用いた試験溶液を用い、ビスフェノール A 類試験法に従い、HPLC を用いて測定した。フェノール標準溶液で作成した検量線から試験溶液中のフェノール濃度を定量した。

② ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドの定量は、食品擬似溶媒として水を用いた試験溶液を用い、水で 10 倍に希釈したのち、アセチルアセトン試液 10 mL を混和し、60℃の水浴中で 10 分間加温した。この溶液の波長 415 nm における吸光度を吸光光度計により測定した。ホルムアルデヒド標準溶液から同様に操作して得られた検量線を作成し、試験溶液中のホルムアルデヒド濃度を定量した。

③ 蒸発残留物

事前に耐熱ガラス製蒸発皿を 105℃で 2 時間乾燥させ、デシケーター中で放冷し、重量（前重量）を測定して使用した。食品擬似溶媒として水を用いた試験溶液 200 mL を耐熱ガラス製蒸発皿に入れ、ホットプレート上で蒸発乾固し、105℃で 2 時間乾燥させ、デシケーター中で放冷し、重量（後重量）を測定した。前重量と後重量の差から、試験溶液中の蒸発残留物量を求めた。

④ 各種金属類

対象金属は、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Cd および Pb とした。これらの金属類は、食品擬似溶媒として 4%酢酸を用いて溶出試験を行い得られた試験溶液を 4%酢酸で 50 倍(必要に応じて 500 倍)に希釈し、ICP-MS で測定した。それぞれに適切な内標準物質で補正した内標準法による検量線を作成し、試験溶液中の金属元素を定量した。

各元素の質量数は、Mg（24）、Al（27）、Ca（44）、Cr（52）、Mn（55）、Fe（56）、Cu（63）、Zn（66）、As（75）、Cd（111）および Pb（208）を用いた。内部標準は、Be（9）、Ge（72）、Y（89）、In（115）および Tl（205）を用い、混合内部標準溶液はオンライン添加システムを用いて自動的に添加した。

検量線は、各種金属標準原液を 4%酢酸で希釈し、Zn および Ca が 15 μg/mL、その他の金属が 1 μg/mL となる混合溶液としたのち、この溶液を段階的に希釈して、Zn 濃度が 0.015、0.03、0.09、0.3、0.6 および 1.5 μg/mL となる混合標準溶液を用いて作成した。内部標準として、Mg、Al および Ca には Be を、Cr、Mn、Fe、Cu および Zn には Ge を、As には Y を、Cd には In を、Pb には Tl を用い、試験溶液中の各濃度を求めた。

⑤ 各分析法の性能評価

器具及び容器包装に関する分析法の性能評価の手引きに従い、1 日 2 併行 5 日間の枝分かれ試験を実施した。ブランク試料には、食品衛生法適合の表示があり、フェノール、ホルムアルデヒドおよび Pb の溶出量が定量下限値以下であることを確認したものを用いた。ただし、Zn の溶出量については規格値の 1/10 未満となる試料の探索が困難であったため、溶出量が規格値の 1/5 程度であったものをトレース試料として用いた。

ブランクまたはトレース試料を用いて試験溶液を調製し、ブランク溶液とした。ブランク溶液に規格値となるように分析対象物質を添加して添加溶液を調製した。ブランク溶液および添加溶液より得られた測定値から性能パラメータ（真度、併行精度および室内精度）を算出した。なお、Zn については、添加溶液の分析値からブランク溶液の分析値を差し引いた値を用いて性能パラメータを算出した。

２．６　市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査

１）試料

2025 年に名古屋市内の店舗およびインターネットで購入した PVC 製手袋 20 検体を用いた。ただし、2 検体は、PVC とニトリルゴムとのハイブリッドであった(配合割合は不明)。

２）蒸発残留物試験

試料表面のほこり等を除去したのち、各試料から 5 cm×10 cm の試験片(表面積 100 cm^2)を作成した。それらを 200 mL の食品擬似溶媒(4%酢酸およびヘプタン)に浸漬し、4%酢酸の場合は 60℃、30 分間、ヘプタンの場合は 25℃、1 時間放置したものを試験溶液とした。

あらかじめ 105℃で乾燥した重量既知の耐熱ガラス製の蒸発皿に試験溶液を採り、ホットプレート上で蒸発乾固した。次いで、105℃で 2 時間乾燥した後、デシケータ中で放冷し

た。冷後、秤量して蒸発皿の試験前後の重量差を求め、試験溶液あたりの蒸発残留物の量(μg/mL)を算出した。

３）溶出物の推定

食品擬似溶媒としてヘプタンを用いた試験溶液を適宜ヘプタンで希釈し、GC-MS でスキャン分析を行った。検出したピークのマススペクトルと NIST データベースが一致した場合は、該当の標準品を用い、マススペクトルおよび保持時間の一致を確認した。

４）フタル酸エステル類の定量

① 試験溶液の調製

含有量の場合、細切した試料 1.0 g を正確に量り、50 mL のねじ口試験管に入れ、アセトン-ヘキサン(3:7) 30 mL を加えて密栓し、振り混ぜたのち 37℃で一晩放置した。冷後、ろ過し、ろ液およびアセトン洗液にアセトンを加えて 50 mL とした。この液 1 mL を採りアセトンを加えて 20 mL とし、試験溶液とした。また、試料を入れず同様の操作を行い、空試験溶液とした。

溶出量の場合、5 cm×5 cm の試験片(表面積 50 cm^2)を作成し、100 mL のヘプタンに浸漬し、25℃で 1 時間放置し、試験溶液とした。また、試料を入れず同様の操作を行い、空試験溶液とした。

② フタル酸エステル類の測定

試験溶液および空試験溶液を適宜アセトンもしくはヘプタンで希釈し、GC-MS により分析を行い、各定量イオンのピーク面積から絶対検量線法により検量線を作成し、試験溶液中のフタル酸エステル類を定量した。

２．７　HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討

１）基準物質及び内標準物質の選択

食品添加物公定書等で使用されている基準物質を候補とし、スチレン類分析法における分析条件でピークが検出されるかどうか確認した。

２）RMS 値の算出

スチレン類及び基準物質について qNMR により正確な純度を算出した。

検量線用標準溶液を調製し、縦軸に内標との面積比、横軸に正確な濃度（mol/L）をとったそれぞれの検量線を作成し、スチレン類の検量線の傾きを基準物質の検量線の傾きで除したものを RMS 値とした。

３）定量値の比較

PS 試料にスチレン類を添加し、通知試験法及び RMS 法によって試験を行い、これらの定量値を比較した。

４）RMS 法の評価

HSS 加熱温度、HSS 加熱時間、試料量、バイアルサイズ、キャリアーガス、カラムメーカー及び装置メーカー（実施機関）を変更した測定条件でスチレン類を 500 μg/g 相当含有する試料を RMS 法にしたがって測定した得られた定量値を比較した。

また、室内精度を評価するため、同じ試料を 1 日 3 試行で 1 又は 3 週間の間隔をあけて測定し、得られた定量値から真度を求め、さらに一元配置の分散分析により併行精度及び室内精度を求めた。

２．８　ポジティブリスト収載物質の分析情報の収集

１）参加メーカー

測定は、アジレント・テクノロジー株式会社、エービー・サイエックス株式会社、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、株式会社島津製作所（島津製作所、SZ）及び日本ウォーターズ株式会社（五十音順）の協力により実施した。

２）試薬等

対象とした 46 物質の標準品については、メタノール溶液（10 mg/mL）を調製し、各参加メーカーに配布した。分析に使用する溶媒および試薬は、各メーカーが通常の分析業務において使用しているものを用いた。

３）LC-MS/MS による測定

① 測定溶液の調製

各標準品のメタノール溶液（10 mg/mL）を 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 および 1 μg/mL となるよう、メタノールまたはアセトニトリルで段階希釈し、測定溶液とした。

② 装置

四重極型タンデム質量計を接続した LC-MS/MS を用いた。液体クロマトグラフは、高速または超高速タイプのいずれも使用可能とした。

③ 測定条件

測定条件は原則以下のとおりとし、その他の条件については各メーカーにおいて最適化した。

カラム：C18 系または C8 系カラム
カラム温度：40℃
移動相：A 液　5 mM ギ酸アンモニウム溶液
B 液　5 mM ギ酸アンモニウム/メタノール溶液
グラジエント条件:B 液 5%→直線グラジエント→100%
注入量：0.2～10 μL
イオン化モード：ESI（+）または ESI（－）
イオン化電圧、温度、ガス流量等：各装置における一般的な条件
検出モード：SCAN および多重反応モニタリング（Multi Reaction Monitoring; MRM)

④ 測定

原則として、ポジティブモード（ESI（+), Pos）の SCAN モードにより、10 μg/mL の標準溶液を測定した。マススペクトルが得られた場合は、適切なプリカーサーイオンおよびプロダクトイオンを選択した上で、MRM モードによる測定を実施した。

本研究では多種の化合物を対象とするため、各化合物に対するコリジョンエネルギー等の詳細な最適化は行わないこととした。また、Pos で測定できた場合は、ネガティブモード（ESI（－), Neg）での測定は実施しなかった。

一方、Pos においてマススペクトルが得られなかった場合は、Neg モードで測定を行い、マススペクトルが得られた場合には、Pos モードと同様に MRM モードによる測定を実施した。なお、Neg モードにおいてもマススペクトルが得られなかった場合には、条件最適化等の追加検討は行わないこととした。

⑤ データの報告

各メーカーは、化合物情報、測定条件、マススペクトルまたは MS/MS スペクトル、マスクロマトグラム（SCAN および MRM)、検量線および測定限界等について、国立衛研に提出した。

なお、測定限界は、測定溶液のうち MRM モードにおいてピークが確認された最も濃度が低い溶液について、そのピークの S/N および注入量に基づき、S/N＝10 に相当する量（ng）を計算することにより求めた。

C．研究結果および考察

１．器具・容器包装等の規格基準に関する研究

１．１　器具・容器包装の規格基準に関する研究

天然材質及びリサイクル材料を使用した器具・容器包装が現在も増加している中で、これらへの暫定的な対応を検討した。その結果、試験の継続により確かな安全性が確実に担保できることから、全ての器具・容器包装に共通の Cd 及び Pb の溶出規格を設定することが最も簡易でかつ効果的な施策であると考えられた。一方で、Cd 及び Pb を含む有害元素の高濃度の溶出事例が認められない場合には、将来的にはこ

れらの有害元素を使用禁止とする規格を設定することによって試験所への負担低減につながる可能性も示されたため、これらの実態把握のための調査を継続的に行う必要性も示唆された。

１．２　おもちゃの規格基準に関する研究

食品用器具、容器包装の規格基準の大幅改正や消費生活用製品安全法の改正とそれを踏まえた ST 基準の改正を背景として、食品衛生法におけるおもちゃの規格基準との間に制度的な乖離が生じつつある。そこで本、おもちゃの規格基準の改正に資する基礎情報の整理を行った。

食品衛生法における『第３　器具、容器包装』と同様の考え方に基づき、規格と試験法の分離及び通知試験法の導入等を行うことにより、『第４　おもちゃ』の体系は整理・明確化されるとともに、器具・容器包装との整合性が確保されると考えられる。この点については、主として試験機関から改正を求める意見が多く示された。一方、業界からは明確な反対意見は示されなかったものの、現行規格で特段の問題は認められないという認識が示された。したがって、規格改正の必要性及び方向性については、引き続き関係者間で丁寧な議論及び説明を行う必要があると考えられた。

また、消費者生活用製品安全法においては、新たに乳幼児用玩具を規制対象とし、乳幼児に対する物理的なリスク及び流通構造を含めた包括的な安全規制が導入された。また EU の玩具安全規則では、対象となる化学物質の拡大、規制強化が予定されており、今後の国際動向についても継続的な把握が必要であると考えられた。

市場実態調査として、国内に流通するお面の塗膜 83 検体を対象に、ISO 規格及び ST 基準で対象とされる 8 元素の溶出量を測定した。その結果、溶出が確認された元素は Ba と Pb のみであり、その他の元素はいずれも定量下限未満であった。Ba は 8 検体（検出率：9.6%）から 11～299 mg/kg の範囲で検出され、Pb は 1 検体（検出率：1.2%）から定量下限（10 mg/kg）をわずかに上回る 11 mg/kg で溶出した。これらはいずれも ISO 規格及び ST 基準値（Ba:1,000 mg/kg、Pb：90 mg/kg）を大きく下回っており、現時点で規格適合性の観点から特段の対応を要する状況にはないと考えられた。また、塗膜の材質については、基材の材質にかかわらず大部分が PVC であることが確認された。一方で、少数ではあるがスチレン・ブタジエン系材質（SBS 又は SBR）が用いられている可能性が示唆された。また、一部製品においては表示材質と実際の材質が一致しない事例も確認された。当該製品は ST マークが付されておらず、「玩具ではない」と明記されていたが、市場において表示と異なる材質を有する製品が流通している可能性が示唆された。

１．３　洗浄剤の規格基準に関する研究

洗浄剤の規格基準は、昭和 48 年の設定以降、実質的な改正が行われていない。一方で、社会環境の変化に伴い使用実態は大幅に変わっており、現行規格との間に乖離が生じている。このため、本研究では、平成 19 年度～21 年度の研究成果及び現状の実態を踏まえ、洗浄剤の規格基準の改正に資する基礎情報の整理として、主に試験法の改正、使用可能な着色料の削除及び生分解度規格の削除について検討した。

試験法については、ヒ素、重金属及びメタノールを対象として検討した。その結果、メタノール試験については、現行法を維持しつつ、同等以上の試験法の使用を可能とし、併せて参考試験法を通知により提示する方針とすることが適当とされた。一方、ヒ素及び重金属試験については、目視を前提とした試験体系であるこ

とから、同等以上の試験法の範囲を明確に示すことが困難であり、引き続きの検討課題とされた。また、重金属試験を鉛試験へ変更する場合には、Cd や Cu 等の他元素の把握が困難となる可能性があることから、これら元素の含有実態に関する継続的な調査が必要であると考えられた。

着色料については、インダントレンブルーRS 及びウールグリーン BS について、使用を認めた根拠である JECFA の食品添加物規格への収載が確認できなかったことから、規格基準から削除することが適当とされた。ただし、削除に際しては、関係事業者への情報の到達性に配慮し、広範かつ確実な周知及び移行対応を行う必要がある。

生分解度については、食品衛生法の目的との整合性が低い環境指標であることが改めて確認された。加えて、参考試験法となる JIS 規格の試験法が大幅に改訂されていることから、現行規格に基づく判定が困難となっている。一方で、現在使用されている界面活性剤は高い生分解性を有し、長年の使用実績及び知見の蓄積があることから、規格削除による新たな懸念は生じないと考えられた。また、規格の適用対象となる製品の市場割合も限定的であることから、削除による影響は小さいと考えられた。以上を踏まえ、生分解度規格は削除する方針が適当とされた。ただし、歴史的に長期間維持されてきた規格基準であることから、他分野への波及影響にも配慮しつつ慎重に進める必要がある。

２．市販製品に残存する化学物質に関する研究

２．１　溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験

溶出試験は器具・容器包装の規格適合性や安全性を確認するうえで重要な試験法であるが、適切な精度管理手法が存在しないため、試験所ごとの作業手順や使用する装置によって得られる結果が異なる場合がある。そこで、溶出操作の精度管理手法の確立を目的として、試験片の作成や入手が容易な Al 箔を用いた溶出操作に関する試験室間共同試験を実施し、精度管理手法としての有用性を検証した。その結果、25℃60 分間及び 90℃30 分間の溶出操作においては、大部分の試験所が調製した試験溶液中の Al 濃度は一致しており、溶出操作の精度管理手法として用いることが可能と考えられた。また、溶出操作の精度管理における適切な管理水準を設定するためには、各試験所で使用している Al 箔を試料とし、Al 溶出量を測定するとともに日間変動を確認する必要がある。一方、60℃30 分間の溶出操作では、試験所内、試験所間ともにばらつきも大きく、溶出操作の精度管理手法として用いることはできなかった。そのため、溶出溶媒を再考する必要がある。

２．２　リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤に関する調査

リサイクルプラスチックに由来すると考えられる玩具中のハロゲン系難燃剤の定性分析と含有量調査に向けた前処理操作の検討を実施した。

ハロゲン系難燃剤の定性分析では、一部の試料で、PBDEs、HBCDDs、TBBPA 及びデクロラン類が多く検出され、複数種の難燃剤が含有されていることが明らかとなった。これらの試料は、単一用途由来ではなく、混合されたリサイクル材に由来する可能性が高いと考えられた。

定量分析に向けた前処理法の検討では、貧溶媒添加によりオリゴマー由来と考えられる沈殿の生成が認められ、試料マトリックスの除去に有効であることが確認された。回収率は概ね良好であり、顕著なマトリックス効果もなかったが、TBBPA や syn-DP では一部条件で影響が認められた。以上より、貧溶媒添加は有効な前処理法であると考えられた。また、現状では、

定量精度確保のために内部標準法の適用が重要であると考えられた。

今後は、分析法の妥当性確認を実施した上で、ハロゲン系難燃剤の含有量調査を実施する必要がある。さらに、その結果を踏まえ、乳幼児のばく露評価に資する溶出量に関する検討が必要だと考えられる。

２．３　リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査（２）

R6 年度に引き続き、リサイクルプラスチックが用いられている可能性のある玩具等計 11 検体について、材質中の元素含有量の調査を行った。

XRF で Cl、Br、Sb、Hg の 4 元素を、ICP-MS で有害元素や希土類元素等の 32 元素を分析した。その結果、一部の玩具には難燃剤由来と考えられる Br や Cl、Sb が高濃度含有されており、それらの玩具には有害元素（Cr、As、Cd、Pb）や希土類元素も含有されていることが分かった。また、実質的に乳幼児向けと判断される可能性があり、乳幼児が使用する可能性があるにもかかわらず食品衛生法の規制対象外となりうる製品も確認された。

今後、有害元素等が検出された試料について食品や唾液中への移行量を明らかにする必要性が示された。

２．４　食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究（第２報）

本研究では令和 6 年度の研究で着目した 7 物質のうち、2 物質を取り上げ、紫外線照射により得られる生成物の構造解析を行った。その結果、物質 1 から得られた 6 種の生成物（1a–1e, 1h）の構造を明らかにし、2 種の生成物（1f, 1g）の構造を推定した。また、物質 2 から得られた 5 種の生成物（2a, 2b, 2d, 2f, 2g）の構造を明らかにし、2 種の生成物（2c, 2e）の構造を推定した。これらの構造式を基にして、Derek Nexus および Case Ultra による Ames/QSAR による遺伝毒性評価を行ったところ、全ての生成物が INACTIVE および Negative と判定された。これらのことから、紫外線照射により物質 1 および物質 2 から生成し得る物質については、Ames 変異原性に基づく遺伝毒性の懸念が低いことが明らかとなった。今後は、残りの 5 物質について同様に調査を行うとともに、この調査手法が実態に即した方法として妥当かどうかを併せて検討する予定である。

２．５　市販ゴム製手袋の溶出規格適合性に関する実態調査

「食品衛生法適合」の表示がない市販ゴム製手袋を中心に 28 検体を用いて、ゴム製器具の溶出規格が設定されているフェノール、ホルムアルデヒド、Zn および蒸発残留物の試験を実施し、食品衛生法への適合性を検証するとともに、各種金属類の溶出量を測定した。

今回用いた検体では、フェノールおよびホルムアルデヒドの溶出量はすべての検体で定量下限値未満であり、適合表示がない製品であっても食品衛生法の規格値を超過するものは存在しなかった。一方、蒸発残留物および Zn の規格については、適合表示のあるゴム製手袋 9 検体は、いずれも規格を満たしたが、適合表示のないゴム製手袋 19 検体のうち、3 検体が規格値を超過した。そのほか、Pb 等の有害元素はいずれの検体からも検出されなかったが、一部の検体では Ca の溶出量が多く、これらの検体では蒸発残留物の量も多い傾向がみられたことから、Ca が蒸発残留物の主な成分となっていることが推察された。

一部の食品営業許可施設では食品衛生法に適合していない手袋が使用されている可能性があるほか、大部分の施設では、食品衛生法への適合性を意識せずに手袋を使用しているこ

とから、食品営業許可施設に対して「食品衛生法に適合」する製品を使用するよう指導するとともに、一般消費者への注意喚起が必要と考えられた。

２．６　市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査

名古屋市内の保健センターにおける手袋の使用実態調査および意識調査の結果を受け、市販の PVC 製手袋 20 検体について、食品衛生法への適合性に関する実態調査として、蒸発残留物試験を実施するとともに、溶出物の定性分析を行い、PL への適合性を検証した。さらに、溶出物の推定を行うとともに、6 種のフタル酸エステル類については含有量および溶出量を定量した。

蒸発残留物試験の結果、食品衛生法適合の記載のある検体は、いずれの項目も規格を満たしていたが、食品衛生法適合の表示がない、もしくは適合であるか不明な検体は、いずれもヘプタンを擬似溶媒として用いた蒸発残留物の規格値を超過した。また、主な溶出物を確認した結果、可塑剤と安定剤に由来すると推定される化合物が検出し、そのうち 2 検体から PL に収載されていない物質が検出された。

6 種のフタル酸エステル類について含有量および溶出量を測定した結果、1 検体は DEHP を含有しており、溶出量も多量であった。その他、DBP または DINP を含有している検体も確認された。

食品営業許可施設では使い捨て手袋に対して、食品衛生法への適合性を意識していないことが多い。今回用いた検体のうち、食品衛生法適合の表示がない、もしくは適合であるか明らかになっていないものは、食品衛生法に適合していなかった。今回の実態調査結果から、食品営業許可施設に対して、食品衛生法に適合の製品の使用を促す指導の必要性と、一般消費者への注意喚起が必要であると考えられる。

２．７　HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討

HSS を用いた GC-FID 分析における RMS 法の適用可能性について、スチレン類試験法を対象に検討した。適切な基準物質、内標準物質の検討を行い、それらを用いて RMS 値を算出した。さらに RMS 法と通知試験法２とを用いて試料中のスチレン類を定量し、それぞれの定量値を比較した。その結果いずれも同等の結果が得られたことから、HSS-GC-FID 分析にも RMS 法を適用可能であることが示された。また、HSS 加熱温度・時間、試料量の数%程度の違いやキャリヤーガス等の違いの影響をほとんど受けないことが確認された。しかしながら、異なるメーカーの装置を用いた場合、HSS の HS ガスの導入機構の違いにより化合物の気化効率が変わる可能性があり、すなわち、全ての装置メーカーに共通の RMS 値を適用することが困難であることが明らかとなった。一方、室内精度を検証した結果良好な結果が得られたことから、同一装置を用いて自機関内で継続的に測定を行う場合、一度 RMS 値を決定すれば、以降はその RMS 値を用いた RMS 法による運用が可能であると考えられた。

なお、これらの結果を踏まえ、次年度はさらに長期間にわたる室内精度の評価を複数機関で実施する予定である。

２．８　ポジティブリスト収載物質の分析情報の収集

ポジティブリスト制度施行に伴う物質の同定や品質確認を目的として、46 種のポジティブリスト収載物質を対象に LC/MS/MS 分析の情報を収集し、44 物質についてマススペクトルおよび定量下限値等の情報を取得した。

本年までに LC/MS/MS 分析のデータ取得は 111 物質、GC/MS 分析のデータ取得は 63 物質となった。今後、これまでに蓄積した分析情報をデータベースとして体系的に整理し、公開する予定である。本データベースを活用することにより、標準品の入手が困難な場合であっても、ポジティブリスト収載物質の迅速な推定および同定が可能となり、制度運用における分析基盤の強化に寄与することが期待される。

D. 結論

器具・容器包装等の規格基準に関する研究では、器具・容器包装、おもちゃ及び洗浄剤の各規格基準見直しに向けた課題整理を行うこととした。

器具・容器包装については、地方衛生研究所、登録検査機関及び業界団体の実務担当者から構成されるワーキンググループ（WG）を設置し、令和 6 年度に開催された「食品用器具・容器包装の規格基準改正に関する検討委員会」において取りまとめられた課題点及びそれを踏まえた改正方針を整理した。今年度は個別規格のない合成樹脂や天然材質等、材質別規格が未設定の器具・容器包装に対して一定水準の安全性の確保を目的とした暫定的な対応の方向性について整理を行った。その結果、全ての器具・容器包装に共通する Cd 及び Pb の溶出規格を設定することが簡便性及び有効性の観点から適当であると結論された。なお、Cd 及び Pb を含む有害元素の高濃度の溶出事例が認められない場合には、将来的にはこれらの有害元素を使用禁止とする規格を設定することによって試験所への負担低減につながる可能性も示された。さらに、リサイクル材料の混入や、規格基準改正による業界や試験所への影響等の考慮も必要であることとされ、次年度はさらにこれらを踏まえた検討を行う予定である。

おもちゃについても、地方衛生研究所、登録検査機関及び業界団体の実務担当者から構成される WG を設置し、規格基準改正に資する基礎情報の整理として、おもちゃの規格基準（告示第 370 号『第４ おもちゃ』）と器具・容器包装の規格基準（告示第 370 号『第３ 器具及び容器包装』）との比較、さらには業界自主基準である玩具安全基準（Safety Toy（ST）基準）との比較を行った。また、令和 7 年に改正された消費生活用製品安全法の内容、それに対する ST 基準の対応に加え、欧州連合において 2030 年から施行予定となっている新しい玩具安全規則について、その過去の経緯・必要性について改めて整理し、今後強化される化学物質規制に関する情報を取りまとめた。また、スライム等への個別基準の導入、日米欧でのフタル酸エステル規制の違いへの対応、リサイクル材料使用への対応等、今後対応すべき課題についても整理を行った。これらの基礎情報の整理に加え、規格基準と ST 基準との相違点であった塗膜から溶出する元素について、対象元素を ST 基準に合わせて拡大し、お面の塗膜を対象に実態調査を行った。その結果バリウム及び Pb が検出されたが、いずれも ST 基準を大きく下回っており、現時点では規格適合性の観点から直ちに対応を要する状況にはないと考えられた。なお塗膜の材質に関する調査も合わせて行い、お面本体の基材の材質によらず塗膜はほとんどがポリ塩化ビニル製であることが確認された。次年度は、塗膜調査の対象試料及び対象元素をさらに拡大し、実態把握を進めるとともに、新たな課題も含めて規格基準見直しの必要性に関する議論をさらに深化させる予定である。

洗浄剤についても、学術界、業界団体及び地方衛生研究所の実務担当者から構成される WG を設置し検討を行った。いわゆる台所用洗浄剤は昭和 47 年に食品衛生法の対象とされ、その翌年の昭和 48 年に規格基準（『第５ 洗浄剤』）が設定された。その後、社会生活や食生活の変

化に伴い、洗浄剤の使用実態や製品形態も大きく変化してきた。平成 19～21 年度の厚生労働科学研究費補助金事業において、洗浄剤の規格基準の見直しに資する研究が行われ、その結果を元にした規格基準改正案が提案された。しかし、最終的には改正に至っておらず、洗浄剤の規格基準は 50 年以上もの間大きな改正はされていない。今回、制度的背景及び過去の検討内容を改めて整理するとともに、洗浄剤の規格基準の改正のポイントとして、主に、ヒ素、重金属及びメタノール試験法の改正、2 種類の着色料の削除及び生分解度の削除について検討を行った。ヒ素、重金属及びメタノール試験法の改正のうちメタノール試験については、現行法を維持しつつ、同等以上の試験法の使用を可能とし、併せて参考試験法を通知により提示する方針とすることが適当とされた。これに対し、ヒ素及び重金属については目視を前提とした試験法であることから同等以上の試験法の範囲を明確化することが困難であるため継続的に議論を行う必要があるとされた。また、重金属試験を鉛試験へ変更する提案もあったが、Cd や Cu 等の他元素の含有実態の継続的な調査が必要であると考えられた。着色料については、インダントレンブルーRS 及びウールグリーン BS について、使用を認めた根拠である JECFA の食品添加物規格への収載が確認できなかったことから、規格基準から削除することが適当とされたが、削除に際しては関係事業者への丁寧な周知及び以降対応が必要とされた。生分解度については、食品衛生法の目的との整合性が低い指標であることが改めて確認された。加えて、参考試験法となる JIS 規格の試験法が大幅に改定されており、現行規格に基づく判定が困難となっている状況であることが明らかとなった。加えて、現在使用されている界面活性剤は高い生分解性を有し、長年の使用実績及び知見の蓄積があること、規格の適用対象となる製品の市場割合も限定的であるため、削除による影響は小さいと考えられたことから、生分解度の規格は削除する方針が適当であるとされた。ただし、規格が長期間維持されていることを踏まえ、他分野への波及影響にも配慮すべきと考えられた。次年度は、これらの結果を踏まえ、規格基準見直しの必要性及び具体的改正内容について更なる議論を進める予定である。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験、リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤等に関する調査、リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査、食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究、市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証、市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査、HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討を実施した。

溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験では、試験片の作成や入手が容易なアルミニウム箔を用いた溶出操作に関する試験室間共同試験を実施し、溶出試験における精度管理手法としての有用性を検証した。

リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤等に関する調査では、リサイクルプラスチックに由来すると考えられる玩具中のハロゲン系難燃剤の定性分析を実施し、一部の試料で複数種の難燃剤が含まれることを明らかにした。また、今後含有量調査を行うための有用な前処理方法についても検討を行った。

リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査では、リサイクルプラスチックが用いられている可能性のある玩具等計 11 検体について、材質中の元素含有量の調査を行い、一部の玩具に難燃剤由来と考えられる Br や Cl、Sb が高濃度含有されているこ

とや、有害元素（Cr、As、Cd、Pb）や希土類元素が含まれていることを明らかにした。

食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究では、２種の安定剤に紫外線を照射することにより得られる生成物の構造解析を行い、計 11 種の生成物の構造を明らかにし、２種の生成物の構造を推定した。また、これらの生成物の Ames 変異原性は、Derek Nexus および Case Ultra による Ames/QSAR により INACTIVE および Negative と判定された。

市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証では、「食品衛生法適合」の表示がない市販ゴム製手袋を中心に 28 検体を用いて、ゴム製器具の溶出規格が設定されているフェノール、ホルムアルデヒド、Zn および蒸発残留物の試験を実施した。すべての検体でフェノールおよびホルムアルデヒドの溶出量は食品衛生法に適合していたが、「食品衛生法適合」の表示がない３検体は Zn および蒸発残留物量が食品衛生法の規格値を超過した。また、Pb 等の有害元素はいずれの検体からも検出されなかった。

市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査では、市販の PVC 製手袋 20 検体について、食品衛生法への適合性に関する調査として蒸発残留物試験を実施し、食品衛生法適合の記載のある検体ではいずれも規格値を満たしていることを明らかにした。また、2 検体の溶出物中に食品用器具・容器包装のポジティブリストに収載されていない物質が含まれていることを明らかにした。

HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討では、スチレン類試験法を対象として、HSS を用いた GC-FID 分析における RMS 法を作成した。さらに、RMS 法および通知試験法を用いて試料中のスチレン類を定量し、それぞれの定量値を比較することで、RMS 法の適用可能性を検証した。

E．健康被害情報

なし

F．研究発表

1） 片岡洋平、六鹿元雄、阿部　裕、近藤　翠、四柳道代、佐藤恭子、杉本直樹：ポリカーボネート製器具・容器包装の材質試験におけるアミン類試験法の改良、食品衛生学雑誌、66、132-136（2025）

2） 若山貴成、權田結乃、藪谷充孝、山口未来、阿部裕、六鹿元雄：市販ゴム製手袋の溶出規格適合性に関する実態調査、食品衛生学雑誌、67、79-89（2026）

3） 片岡洋平、六鹿元雄、阿部　裕、近藤　翠、佐藤恭子、杉本直樹：ポリカーボネート製器具・容器包装の材質試験におけるジフェニルカーボネートおよびビスフェノール A 試験法の改良、食品衛生学雑誌、受理

4） 藤原恒司、近藤　翠、岸　映里、水口（深瀬）智晴、尾崎麻子、片岡洋平、杉本直樹、六鹿元雄：市販の紙および竹製ストローからの金属類の溶出、食品衛生学雑誌、受理

5） 櫻木大志、藪谷充孝、阿部裕、六鹿元雄：市販ポリ塩化ビニル製手袋の食品衛生法への適合性に関する実態調査、食品衛生学雑誌、受理

6） 尾崎麻子、水口（深瀬）智晴、岸　映里、浅川大地、片岡洋平、阿部　裕、六鹿元雄：ポリプロピレン製器具・容器包装に含有される意図的添加物質および非意図的添加物質（NIAS）の網羅的分析、日本食品化学学会誌、投稿中

２．講演、学会発表等

1） 藤原恒司，近藤 翠，六鹿元雄，杉本直樹：合成樹脂製器具・容器包装に使用される安定剤からの生成物、日本食品化学学会 第

31 回 総会・学術大会、令和 7 年 6 月 5 日～6 日、立命館大学、ポスター発表）

2） 山口未来, 藤原恒司, 六鹿元雄, 杉本直樹：ポリ塩化ビニル製おもちゃの使用可塑剤調査（第 4 報）、日本食品化学学会 第 31 回 総会・学術大会、令和 7 年 6 月 5 日～6 日、立命館大学、ポスター発表）

3） 藤原恒司、山口未来、六鹿元雄、杉本直樹：総溶出物試験の性能評価、第 121 回日本食品衛生学会学術講演会、令和 7 年 10 月 16 日～17 日、タワーホール船堀、ポスター発表

4） 尾崎麻子、水口(深瀬)智晴、岸 映里、浅川大地、佐藤 環、大野浩之、小澤敦揮、風間貴充、竹田美穂、石井進之輔、岩越景子、宮川弘之、牛山温子、片岡洋平、藤原恒司、阿部 裕、六鹿元雄：合成樹脂製器具・容器包装における NIAS 文献調査及びデータベース構築、第 121 回日本食品衛生学会学術講演会、令和 7 年 10 月 16 日～17 日、タワーホール船堀、ポスター発表

5） 水口（深瀬）智晴、岸 映里、尾崎麻子、浅川大地、六鹿元雄：リサイクルプラスチックに由来する玩具等の元素分析、第 121 回日本食品衛生学会学術講演会、令和 7 年 10 月 16 日～17 日、タワーホール船堀、ポスター発表

6） 若山貴成、權田結乃、藪谷充孝、六鹿元雄：市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証、第 62 回全国衛生化学技術協議会年会、令和 7 年 11 月 6 日～7 日、G メッセ群馬、ポスター発表

7） 櫻木大志、藪谷充孝、六鹿元雄：市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査、第 62 回全国衛生化学技術協議会年会、令和 7 年 11 月 6 日～7 日、G メッセ群馬、ポスター発表

8） 平川 栞, 藤原恒司, 黒原 崇, 窪崎敦隆, 酒井 信夫, 阿部 裕, 杉本直樹：紫外線で劣化した食品用プラスチック製品から溶出しうる物質（第 2 報）、日本薬学会第 146 年会、令和 8 年 3 月 26 日～29 日、関西大学　千里山キャンパス、ポスター発表

9） 六鹿元雄：規格基準及び試験法の改正について、令和 7 年度一般社団法人食品衛生登録検査機関協会器具・容器包装研修、令和 7 年 12 月 19 日、日本食品衛生協会食品衛生センター

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

食品衛生基準科学研究費補助金（食品安全科学研究事業）
分担研究報告書

器具・容器包装等の規格基準に関する研究

研究代表者　阿部 裕　　国立医薬品食品衛生研究所　食品添加物部　第二室長

研究要旨

食品用器具・容器包装、乳幼児用おもちゃおよび洗浄剤（以下、「器具・容器包装等」）の安全性は、食品衛生法及び食品衛生法に基づき告示された『食品、添加物等の規格基準』（昭和34年12月28日告示第370号）により担保されている。このうち器具・容器包装については、合成樹脂製の器具・容器包装を対象に、令和2年6月からポジティブリスト（PL）制度による管理も始まり、これらの材質に関する安全性確保の取組が一層強化された。また一方で、持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals, SDGs）等の国際的な取組として脱炭素化・脱プラの取組が進められ、合成樹脂等の化学合成品から紙や木材などの天然素材への切り替えや新規材質を利用した多様な製品の開発が加速している。このような状況を踏まえ、各材質のリスクの程度や国際的動向を考慮した材質別規格の在り方について整理を進める必要が生じている。また、乳幼児用おもちゃ及び洗浄剤の規格基準は長らく改正されていないため、実態との齟齬や器具・容器包装の規格基準と整合性が取れていない部分が存在している。そこで本研究では、器具・容器包装、おもちゃ及び洗浄剤の各規格基準見直しに向けた課題整理を行うこととした。

器具・容器包装については、地方衛生研究所、登録検査機関及び業界団体の実務担当者から構成されるワーキンググループ（WG）を設置し、令和6年度に開催された「食品用器具・容器包装の規格基準改正に関する検討委員会」において取りまとめられた課題点及びそれを踏まえた改正方針を整理した。今年度は個別規格のない合成樹脂や天然材質等、材質別規格が未設定の器具・容器包装に対して一定水準の安全性の確保を目的とした暫定的な対応の方向性について整理を行った。その結果、全ての器具・容器包装に共通するCd及びPbの溶出規格を設定することが簡便性及び有効性の観点から適当であると結論された。なお、Cd及びPbを含む有害元素の高濃度の溶出事例が認められない場合には、将来的にはこれらの有害元素を使用禁止とする規格を設定することによって試験所への負担低減につながる可能性も示された。さらに、リサイクル材料の混入や、規格基準改正による業界や試験所への影響等の考慮も必要であることとされ、次年度はさらにこれらを踏まえた検討を行う予定である。

おもちゃについても、地方衛生研究所、登録検査機関及び業界団体の実務担当者から構成されるWGを設置し、規格基準改正に資する基礎情報の整理として、おもちゃの規格基準（告示第370号『第４　おもちゃ』）と器具・容器包装の規格基準（告示第370号『第３　器具及び容器包装』）との比較、さらには業界自主基準である玩具安全基準（Safety Toy（ST）

基準）との比較を行った。また、令和7年に改正された消費生活用製品安全法の内容、それに対するST基準の対応に加え、欧州連合において2030年から施行予定となっている新しい玩具安全規則について、その過去の経緯・必要性について改めて整理し、今後強化される化学物質規制に関する情報を取りまとめた。また、スライム等への個別基準の導入、日米欧でのフタル酸エステル規制の違いへの対応、リサイクル材料使用への対応等、今後対応すべき課題についても整理を行った。これらの基礎情報の整理に加え、規格基準とST基準との相違点であった塗膜から溶出する元素について、対象元素をST基準に合わせて拡大し、お面の塗膜を対象に実態調査を行った。その結果バリウム及びPbが検出されたが、いずれもST基準を大きく下回っており、現時点では規格適合性の観点から直ちに対応を要する状況にはないと考えられた。なお塗膜の材質に関する調査も合わせて行い、お面本体の基材の材質によらず塗膜はほとんどがポリ塩化ビニル製であることが確認された。次年度は、塗膜調査の対象試料及び対象元素をさらに拡大し、実態把握を進めるとともに、新たな課題も含めて規格基準見直しの必要性に関する議論をさらに深化させる予定である。

洗浄剤についても、学術界、業界団体及び地方衛生研究所の実務担当者から構成されるWGを設置し検討を行った。いわゆる台所用洗浄剤は昭和47年に食品衛生法の対象とされ、その翌年の昭和48年に規格基準（『第５　洗浄剤』）が設定された。その後、社会生活や食生活の変化に伴い、洗浄剤の使用実態や製品形態も大きく変化してきた。平成19～21年度の厚生労働科学研究費補助金事業において、洗浄剤の規格基準の見直しに資する研究が行われ、その結果を元にした規格基準改正案が提案された。しかし、最終的には改正に至っておらず、洗浄剤の規格基準は50年以上もの間大きな改正はされていない。今回、制度的背景及び過去の検討内容を改めて整理するとともに、洗浄剤の規格基準の改正のポイントとして、主に、ヒ素、重金属及びメタノール試験法の改正、2種類の着色料の削除及び生分解度の削除について検討を行った。ヒ素、重金属及びメタノール試験法の改正のうちメタノール試験については、現行法を維持しつつ、同等以上の試験法の使用を可能とし、併せて参考試験法を通知により提示する方針とすることが適当とされた。これに対し、ヒ素及び重金属については目視を前提とした試験法であることから同等以上の試験法の範囲を明確化することが困難であるため継続的に議論を行う必要があるとされた。また、重金属試験を鉛試験へ変更する提案もあったが、CdやCu等の他元素の含有実態の継続的な調査が必要であると考えられた。着色料については、インダントレンブルーRS及びウールグリーンBSについて、使用を認めた根拠であるJECFAの食品添加物規格への収載が確認できなかったことから、規格基準から削除することが適当とされたが、削除に際しては関係事業者への丁寧な周知及び以降対応が必要とされた。生分解度については、食品衛生法の目的との整合性が低い指標であることが改めて確認された。加えて、参考試験法となるJIS規格の試験法が大幅に改定されており、現行規格に基づく判定が困難となっている状況であることが明らかとなった。また、現在使用されている界面活性剤は高い生分解性を有し、長年の使用実績及び知見の蓄積があること、規格の適用対象となる製品の市場割合も限定的であるため、削除による影響は小さいと考えられたことから、生分解度の規格は削除す

る方針が適当であるとされた。ただし、規格が長期間維持されていることを踏まえ、他分野への波及影響にも配慮すべきと考えられた。次年度は、これらの結果を踏まえ、規格基準見直しの必要性及び具体的改正内容について更なる議論を進める予定である。

研究協力者

＜その１＞ 器具・容器包装の規格基準に関する研究

阿部智之：（公社）日本食品衛生協会
荒木美香：（一財）日本食品分析センター
岩越景子：東京都健康安全研究センター
尾崎麻子：（地独）大阪健康安全基盤研究所
梶原健世：（一財）化学研究評価機構
　　食品接触材料安全センター
近藤貴英：さいたま市健康科学研究センター
酒井信夫：国立医薬品食品衛生研究所
竹田美穂：（一財）日本食品分析センター
藤原恒司：国立医薬品食品衛生研究所
宮下裕輔：（一財）化学研究評価機構
　　高分子試験・評価センター
六鹿元雄：名古屋市衛生研究所
渡辺一成：（一財）化学研究評価機構
　　高分子試験・評価センター

＜その２＞ おもちゃの規格基準に関する研究

岩越景子：東京都健康安全研究センター
大城克志（一財）日本玩具協会
大橋公泰：（一財）日本文化用品安全試験所
梶原健世：（一財）化学研究評価機構
　　食品接触材料安全センター
金丸達哉：（一財）化学研究評価機構
　　高分子試験・評価センター
菅家 勝 ：（一財）日本玩具協会
岸 映里 ：（地独）大阪健康安全基盤研究所
小林竜也：（一財）日本玩具協会
酒井信夫：国立医薬品食品衛生研究所
津田 博 ：（一財）日本玩具協会
藤沢 久 ：（一財）日本玩具協会
藤原恒司：国立医薬品食品衛生研究所
六鹿元雄：名古屋市衛生研究所
渡辺一成：（一財）化学研究評価機構
　　高分子試験・評価センター

＜その３＞ 洗浄剤の規格基準に関する研究

後藤純子：共立女子大学
高岡弘光：日本石鹸洗剤工業会
酒井信夫：国立医薬品食品衛生研究所
藤原恒司：国立医薬品食品衛生研究所
伏見和明：日本食品洗浄剤衛生協会
宮前喜隆：日本石鹸洗剤工業会
六鹿元雄：名古屋市衛生研究所
横溝裕史：日本石鹸洗剤工業組合

研究発表

１．論文発表

なし

２．講演、学会発表等

なし

知的財産権の出願・登録状況

なし

＜その１＞　器具・容器包装の規格基準に関する研究

研究代表者　阿部　　裕　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　六鹿　元雄　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　酒井　信夫　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　藤原　恒司　　国立医薬品食品衛生研究所

A．研究目的

平成30年の食品衛生法等の一部を改正する法律（平成 30 年 6 月 13 日）において、国際整合的な食品用器具・容器包装の衛生規制の整備を目的とし、食品用器具・容器包装について、安全性を評価した物質のみ使用可能とするポジティブリスト（PL）制度の導入等を行うことが決定し令和 2 年 6 月 1 日に施行され、令和 7 年 5 月 31 日に経過措置が完了した。対象となる材質は政令で定める材質とされ、令和 8 年 3 月現在、合成樹脂のみとなっている。今後は合成樹脂以外の材質の PL 化に向けた検討が進められることとなり、材質別規格の整理や、SDGs への取組として天然材質（木、竹、紙等）を用いた製品への対応が必要となった。

このような状況を踏まえ、令和 6 年に国立医薬品食品衛生研究所（国立衛研）、地方衛生研究所及び登録検査機関の実務担当者を中心とする「食品用器具・容器包装の規格基準改正に関する検討委員会」（以降、R6 検討委員会）が開催され、器具・容器包装、おもちゃ及び洗浄剤の規格基準に対する課題が整理された。

そこで本研究では、まずは天然材質を用いた製品への対応を主な目的とし、R6 検討委員会において指摘された課題点への対応を改めて整理した。

B．研究方法

初めに、R6 検討委員会における課題点の再整理を行った。また、課題点への対応を踏まえた規格基準の改正に向けた理解の一致を図る目的で規格基準の改正原案を国立衛研にて作成した（衛研原案）。続いて、国立衛研、地方衛生研究所、登録検査機関及び業界団体の実務担当者から構成される規格基準改正ワーキンググループ（改正 WG（器具容器））を設置し、R6 検討委員会の課題点及び衛研原案を踏まえた意見交換を行った。なお、改正 WG（器具容器）の委員及びオブザーバーは表１に示した。

C．結果

１．R6 検討委員会で指摘された課題点の整理

R6 検討委員会では、大きく分けると以下の８つの課題点が挙げられた。

（１）材質分類の整理、「合成樹脂」と「ゴム」、「紙」と「木材」の区別
（２）材質別規格における対象範囲（「○○製の器具又は容器包装」）の明確化
（３）材質別規格がない製品に対する規格基準の必要性
（４）合成樹脂の個別規格における対象範囲（「○○を主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装」）の見直し
（５）規格及び試験の対象となる範囲
（６）重金属、鉛およびカドミウムの規格基準
（７）繰り返し使用する器具の溶出試験
（８）その他

このうち、天然材質に関連するものとしては主に「（３）材質別規格がない製品に対

表１　改正 WG（器具容器）の委員

所属	氏名
国立医薬品食品衛生研究所	阿部 裕、酒井信夫、藤原恒司
名古屋市衛生研究所	六鹿元雄
さいたま市健康科学研究センター	近藤貴英
東京都健康安全研究センター	岩越景子
（地独）大阪健康安全基盤研究所	尾崎麻子
（公社）日本食品衛生協会	阿部智之
（一財）化学研究評価機構 高分子試験・評価センター	渡辺一成
	宮下裕輔
（一財）日本食品分析センター	竹田美穂
	荒木美香
（一財）化学研究評価機構 食品接触材料安全センター	梶原健世*

*：オブザーバー

する規格基準の必要性」にまとめられており、

・製品の多様化に伴い、材質別規格の対象範囲を拡張する必要がある。
・天然有機材質（木、竹、紙）製の器具又は容器包装が増加しており、これらの材質別規格の必要性について検討する必要がある。
・金属製の器具又は容器包装の材質別規格も必要ではないか。
・金属製、ガラス製、陶磁器、ホウロウ引き以外の無機材質製の器具又は容器包装が存在するのであれば、それらに対する規格も必要ではないか。
・いずれにも当てはまらない器具又は容器包装に対する規格も必要ではないか。

という課題点が挙げられ、天然材質等の材質別規格が未設定の材質に対して、PL 化を含む何かしらの対応が必要であるとの考えが示された。

その他に「（１）材質分類の整理、「合成樹脂」と「ゴム」、「紙」と「木材」の区別」においては、

・「木」、「竹」、「紙」は、その原料が多岐に渡っており、定義や範囲を示すことが困難である。また、いずれも主成分がセルロースとリグニンであるほか、天然物（抽出液等を含む）は混合物であるため、PL による物質管理が困難と思われる。

との意見もあり、天然材質の定義や範囲を示すこと、また PL 化は困難である又は時間を要することが指摘された。

また、「（６）重金属、鉛およびカドミウムの規格基準」において、

・合成樹脂、ゴム製品等では、灰化が困難な場合がある。（材質規格）
・重金属の規格は対象物質が不明瞭であるため、Cd 及び Pb の規格への変更が望ましい。
・すべての器具又は容器包装に Cd 及び Pb の規格を設定すべきではないか。（溶

出規格）

という指摘もあった。

以上を踏まえ、個別規格のない合成樹脂や天然材質等、材質別規格が未設定の器具又は容器包装に対して一定以上の安全性を確保する必要があるが、これらの材質別規格の設定には困難又は時間を要することが予想されること、また、一部の合成樹脂やゴム製品等では Cd 及び Pb の材質試験の実施が困難である状況を踏まえ、暫定的な対応として、全ての器具又は容器包装への Cd 及び Pb の溶出規格を設定することが合理的と考えられた。そこで、現行の Cd、Pb 及び重金属の規格及びこれまでの研究で得られた Cd 及び Pb の溶出量を改めて整理した。また、これらを踏まえた規格基準の改正に向けた理解の一致を図る目的で規格基準の改正原案（衛研原案）を作成した。

２．衛研原案の作成

２．１　現行の Cd 及び Pb の規格

器具・容器包装の Cd 及び Pb の溶出規格及び材質規格をそれぞれ表２及び表３にまとめた。

表２　器具・容器包装の Cd 及び Pb の溶出規格

原材料	溶出条件	食品擬似溶媒	規格		備考
			Cd	Pb	
ガラス	常温（暗所）、24 時間	4%酢酸	0.05～0.5 μg/mL 以下 or 0.7 μg/cm^2 以下	0.5～1.5 μg/mL 以下 or 8 μg/cm^2 以下	深さや加熱調理用器具等の違いによって規格値が異なる
陶磁器				0.5～2 μg/mL 以下 or 8 μg/cm^2 以下	
ホウロウ引き			0.07 μg/mL 以下 or 0.5～0.7 μg/cm^2 以下	0.4～0.8 μg/mL 以下 or 1~8 μg/cm^2 以下	
合成樹脂（一般）	60℃、30 分間*	4%酢酸	なし	1 μg/mL 以下（鉛として）	重金属試験
ゴム	60℃、30 分間*	4%酢酸	なし	1 μg/mL 以下（鉛として）	重金属試験
金属缶	60℃、30 分間*	水 or 0.5%クエン酸溶液	0.1 μg/mL 以下	0.4 μg/mL 以下	pH によって食品擬似溶媒が異なる

*使用温度が 100℃を超える場合は 90℃、30 分間。ただし、食品擬似溶媒が水又は 4%酢酸の場合に限る。

表３　器具・容器包装の Cd 及び Pb の材質規格

原材料	種類	規格	
		Cd	Pb
合成樹脂	合成樹脂一般	100 μg/g 以下	100 μg/g 以下
ゴム	ほ乳器具を除く	100 μg/g 以下	100 μg/g 以下
	ほ乳器具	10 μg/g 以下	10 μg/g 以下

Cd 及び Pb の溶出規格はガラス、陶磁器、ホウロウ引き及び金属缶に設定されている。また、合成樹脂の一般規格及びゴムには重金属試験が規定されている。このうち、ガラス、陶磁器及びホウロウ引きの器具・容器包装では、液体を満たせないもの又は液体を満たしたときにその深さが 2.5 cm 未満のものについては、溶出試験は浸漬法などによって行うこととされており、表面積当たりの溶出規格となっている。そのため単位が μg/cm^2 となっている。これを 1 cm^2 あたり 2 mL の食品擬似溶媒を用いたとして換算すると、0.7 μg/cm^2 は 0.35 μg/mL となる。以上を踏まえると、溶出規格は Cd が 0.05~0.5 μg/mL 以下、Pb（一部、重金属試験を含む）が 0.4～4 μg/mL 以下となる。

Cd 及び Pb の材質規格は合成樹脂の一般規格及びゴムに規定されている。ゴム製のほ乳器具は Cd 及び Pb ともに 10 μg/g 以下、合成樹脂及びほ乳器具以外のゴムは 100 μg/g 以下となっている。なお、ゴム製ほ乳器具では、1g あたり 20mL の食品擬似溶媒を用いて試験をすることとされていることから、仮に規格値上限の 10μg/g を含む試料から全ての Cd 又は Pb が溶出したとすると、溶出量は 0.5 μg/mL となる。

２．２　Cd 及び Pb 溶出量に関する知見

器具・容器包装の Cd 及び Pb の溶出量に関する国内の研究成果を表４にまとめた。

金属缶（ただし、アルミ試験片に様々なコーティング剤を通常よりも過剰に塗装したモデル試料）を公定法よりも厳しい条件で試験を行った結果、Cd 及び Pb のいずれも定量下限未満（定量下限は Cd：0.02 μg/mL 未満、鉛：0.2 μg/mL 未満）であった。また、紙及び竹製品では、溶出条件は異なるが、Cd では全て 0.002 μg/mL 未満であり、Pb では一部から溶出がみられたがいずれも 0.022 μg/mL 未満と微量であった。このように、通常使用されることがないような金属缶試料や、紙や竹といった天然試料から溶出する Cd 及び Pb は極めて微量であり、表２で示したいずれの溶出規格も下回っていたことが確認された。

表４　Cd 及び Pb の溶出量に関する試験結果

試料	浸出条件／/浸出溶媒	溶出量（μg/mL）		参考資料
		Cd	Pb	
金属缶（アルミ試験片に様々なコーティング剤を通常よりも過剰に塗装したモデル試料、28 検体）	95℃、30 分間／0.5%クエン酸（通常よりも厳しい条件を採用）	全て 0.02 μg/mL 未満	全て 0.2 μg/mL 未満	平成 18 年度厚労科研報告書、P36
紙（原紙及び製品、26 検体）	60℃、30 分間／4%酢酸	全て 0.002 μg/mL 未満	0.006 ～ 0.022 μg/mL (11 検体から)	同上、P89
紙及び竹製ストロー（19 検体） （いずれも市販品）	25℃、30 分間／4%酢酸	全て 0.001 μg/mL 未満	0.001 ～ 0.005 μg/mL (4 検体から)	令和 5 年度厚労科研報告書、P103
	25℃、30 分間／水	全て 0.001 μg/mL 未満	0.002 μg/mL (1 検体から)	同上

２．３　衛研原案の方針

１）共通溶出規格の記載箇所

Cd 及び Pb は有害金属であり、食品用途の製品においては、その材質を問わず器具・容器包装全般に対して使用禁止を趣旨とした規格を設定すべきである。つまり、共通の Cd 及び Pb の規格（以下、共通規格とする）を設定すべきと考えた。その場合、当該規格は『食品、添加物等の規格基準』（告示第 370 号）の『第３ 器具及び容器包装』の『A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格』に規定することが最も適していると考えられた。

２）共通規格の導入に伴う変更

共通規格を導入した場合、Cd 及び Pb の他の規格は削除する必要がある。表２で示した規格のうち、合成樹脂一般及びゴムの重金属の溶出規格、金属缶の Cd 及び Pb の溶出規格、並びに合成樹脂一般及びゴムの材質規格は削除することで問題は無いと考えらえた。一方、ガラス、陶磁器及びホウロウ引きの溶出規格については試験溶液の調製法や規格が他とは異なることから、共通規格から除外して、現状の材質別規格を継続することも考慮する必要があった。

３）規格値の検討

共通規格における規格値は、現行規格との整合性を確保する観点から、現行規格よりも緩和することは適当ではなく、現行規格のうち最も低い規格値を設定すべきであると考えられた。表２に示した通り、試験溶液の調製方法はそれぞれ異なるが、最も低い溶出規格は、ガラス、陶磁器及びホウロウ引きを除けば、Cd：0.1μg/mL 及び Pb：0.4μg/mL（いずれも金属缶）となる。なお、仮に規格値を Cd：0.1μg/mL 及び Pb：0.4μg/mL としたとしても、表４に示した通り紙や竹製品からの溶出量は多くてもこれらの 1/50 程度である。したがって、当該規格値を適用したとしても、天然材質製品に対して過度な規制とはならないと考えられた。一方で現在の規格値が仮の規格値よりも高い値に設定されているもの、例えば、合成樹脂一般（重金属試験：1μg/mL（鉛として））の中には、溶出量が現在の規格値未満であるが仮の規格値を上回っている可能性があるため、事前に実態調査を行い溶出量を確認する必要があると考えられた。

２．４　衛研原案

２．３の方針を踏まえて衛研原案を作成し、新旧表の形式で別添１として示した。ただし、溶出規格は Cd：0.1μg/mL 及び Pb：0.4μg/mL とした。

３．改正 WG（器具容器）における意見交換

Cd 及び Pb の規格を全ての器具・容器包装に対して共通の規格とすること、そして材質規格ではなく溶出規格とすることについては、天然素材及びリサイクル材料の使用の増加が見込まれるなかで、全ての製品を対象とし、さらに試験操作が簡便な溶出試験の実施に統一することは器具・容器包装の安全性確保につながると期待されるため賛成である、という意見が多く得られた。

また、Cd と Pb の規格は使用禁止を趣旨としているものであるが、規制を溶出規格のみによって示した場合には、「溶出しなければ使用してもよい」と誤った解釈をされる可能性があるとの懸念から、追加修正案（別添２）として、『A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格』（A 項）において、Cd 及び Pb、並びにこれらを含む物質を原材料は使用禁止とする共通規格を設定する提案がなされた。ただし、金属製のものは現行及び RoHS 指令を参考に 0.1%以下、その他は現行の 100μg/g を参考に 0.01%以下であれば含有していないこととみなす

ことも併せて提案された。この改正案では共通規格の設置に伴い、合成樹脂一般及びゴムの材質規格の Cd 及び Pb、並びに溶出規格の重金属が削除されることとなる。また、ガラス、陶磁器及びホウロウ引きの製品や金属缶など無機物質を主な原材料とするものについては、それらの原材料はわずかながら Cd または Pb を含有している場合があるほか、陶磁器の釉薬にも Cd または Pb が使用される可能性がある。そのため、無機材質を主とする器具・容器包装については、現行の溶出規格を継続することが提案されている。一方、合成樹脂等の有機材質を主とする器具・容器包装において、Cd 及び Pb を原材料として使用していないことが明らかでない場合は溶出量等を確認して管理すること、Cd 及び Pb 以外の有害元素についても留意することなどの運用上の対応も必要である。追加修正案の利点としては、A 項はそもそも個別の試験実施を要求していないことから、試験実施の負担軽減につながり、つまり、その分の時間的及び人的リソースをより重要性の高い他の案件に振り向けることが可能となると期待される。また、事業者の負担も減る可能性があると指摘された。

一方追加修正案に対しては、“試験を実施する根拠として規格値が示されていた方が良い”、“試験を実施しないと食品衛生のレベルが後退する可能性がある”、“精度よく分析可能なレベルで溶出規格を設定し、試験を継続できるようにするべき”という試験所の意見や、“特に EU では溶出規格が厳格化されつつあるため、日本の規格を簡略化しても海外対応の観点では事業者負担は変わらない。一番懸念されるのは食品用途ではないリサイクル材料が入ってくることであり、リサイクル材料には重金属により着色されたプラスチックが混入する可能性がある。そのため、合成樹脂一般に溶出規格を規定しないのは気になる”と言った意見が寄せられた。また、器具・容器包装のうち、特に合成樹脂については PL 化対応で消費者庁や業界の双方に相当の負担が生じている状況であるため、制度改正による影響や実務負担を十分に考慮して丁寧に検討を進めるべきとの考えも示された。

４．結論

天然材質及びリサイクル材料を使用した器具・容器包装が現在も増加している中で、これらへの暫定的な対応を検討した。その結果、試験の継続により確かな安全性が確実に担保できることから、全ての器具・容器包装に共通の Cd 及び Pb の溶出規格を設定することが最も簡易でかつ効果的な施策であると考えられた。一方で、Cd 及び Pb を含む有害元素の高濃度の溶出事例が認められない場合には、将来的にはこれらの有害元素を使用禁止とする規格を設定することによって試験所への負担低減につながる可能性も示されたため、これらの実態把握のための調査を継続的に行う必要性も示唆された。

次年度以降は、制度改正による業界や試験所への影響等に関する意見を収集し、その結果を踏まえた衛研原案の修正を行う予定である。また、様々な製品からの Cd 及び Pb の溶出量の調査について改めて実施を検討することとする。

別添１

衛研原案（新旧表）

改正後	改正前
第 3 器具及び容器包装 A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格 11　器具又は容器包装は、別に定めがある場合を除き、カドミウムは 0.1μg/mL、鉛は 0.4 μg/mL を超えて溶出してはならない。	第 3 器具及び容器包装 A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格 （新設）
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 2 合成樹脂製の器具又は容器包装 (1) 一般規格 合成樹脂製の器具又は容器包装は、次の規格に適合しなければならない。 （削除）	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 2 合成樹脂製の器具又は容器包装 (1) 一般規格 合成樹脂製の器具又は容器包装は、次の規格に適合しなければならない。 1．材質規格 ａ カドミウム 100μg／ｇ以下 ｂ 鉛 100μg／ｇ以下
1．溶出規格 （削除）	2．溶出規格 a 重金属 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の量は鉛として１μg／mL 以下となる。ただし、食品擬似溶媒として４％酢酸を用いる。
a 総溶出物（個別規格が設定されている合成樹脂製の器具又は容器包装を除く 。） 0.1mg／cm^2 以下	ｂ 総溶出物（個別規格が設定されている合成樹脂製の器具又は容器包装を除く 。） 0.1mg／cm^2 以下
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 ゴム製の器具（ほ乳器具を除く 。） 又は容器包装は、次の規格（塩素を含まないゴム製のものについては、１．材質規格のｃに示す２―メルカプトイミダゾリンの規格を除く。）に適合しなければならない。 1．材質規格 （削除）	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 ゴム製の器具（ほ乳器具を除く 。） 又は容器包装は、次の規格（塩素を含まないゴム製のものについては、１．材質規格のｃに示す２―メルカプトイミダゾリンの規格を除く。）に適合しなければならない。 1．材質規格 a カドミウム

	100μg／g以下 b 鉛 100μg／g以下
a 2―メルカプトイミダゾリン 2―メルカプトイミダゾリン試験を行うとき、これに適合しなければならない。 2．溶出規格 （略） （削除）	c 2―メルカプトイミダゾリン 2―メルカプトイミダゾリン試験を行うとき、これに適合しなければならない。 2．溶出規格 （略） d 重金属 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1μg／mL以下となる。ただし、食品擬似溶媒として4％酢酸を用いる。また、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pH7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。
d 蒸発残留物 60μg／mL以下。ただし、器具にあっては水を、油脂及び脂肪性食品並びにクリームの容器包装にあっては20%エタノールを食品擬似溶媒として用いる。	e 蒸発残留物 60μg／mL以下。ただし、器具にあっては水を、油脂及び脂肪性食品並びにクリームの容器包装にあっては20%エタノールを食品擬似溶媒として用いる。
(2) ゴム製ほ乳器具 ゴム製ほ乳器具は、次の規格に適合しなければならない。 （削除）	(2) ゴム製ほ乳器具 ゴム製ほ乳器具は、次の規格に適合しなければならない。 1．材質規格 a カドミウム 10μg／g以下 b 鉛 10μg／g以下
1．溶出規格 （略） （削除）	2．溶出規格 （略） d 重金属 ⑴ ゴム製の器具（ほ乳器具を除く。）又は容器包装の2．溶出規格のd 重金属を準用する。
d 蒸発残留物 40μg／mL以下。ただし、食品擬似溶媒として水を用いる。	e 蒸発残留物 40μg／mL以下。ただし、食品擬似溶媒として水を用いる。

別添２

追加修正案（新旧表）

改正後	改正前
第 3 器具及び容器包装 A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格 1 器具は、銅若しくは鉛又はこれらの合金が削り取られるおそれのある構造であつてはならない。 （削除） 2 アンチモンを 5%以上含む金属をもつて器具及び容器包装の食品に接触する部分を製造又は修理してはならない。 （削除） 3 器具又は容器包装（ガラス製、陶磁器製又はホウロウ引きの器具又は容器包装、並びに金属缶を除く。）には、カドミウム若しくは鉛、又はこれらを含む物質を原材料として用いてはならない。 （以降、A 項内で番号変更） 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 2 合成樹脂製の器具又は容器包装 (1) 一般規格 合成樹脂製の器具又は容器包装は、次の規格に適合しなければならない。 （削除） 1. 溶出規格 （削除）	第 3 器具及び容器包装 A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格 1 器具は、銅若しくは鉛又はこれらの合金が削り取られるおそれのある構造であつてはならない。 2 食品に接触する部分に使用するメッキ用スズは、鉛を 0.1%を超えて含有してはならない。 3 鉛を 0.1%を超えて又はアンチモンを 5%以上含む金属をもつて器具及び容器包装の食品に接触する部分を製造又は修理してはならない。 4 器具若しくは容器包装の食品に接触する部分の製造又は修理に用いるハンダは、鉛を 0.2%を超えて含有してはならない。 （新設） （以降、A 項内で番号変更） 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 2 合成樹脂製の器具又は容器包装 (1) 一般規格 合成樹脂製の器具又は容器包装は、次の規格に適合しなければならない。 1. 材質規格 a カドミウム 100μg／ｇ以下 b 鉛 100μg／ｇ以下 2. 溶出規格 a 重金属 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の量は鉛として１μg／mL 以下と

	なる。ただし、食品擬似溶媒として４%酢酸を用いる。
a 総溶出物（個別規格が設定されている合成樹脂製の器具又は容器包装を除く 。） 0.1mg／cm^2 以下	b 総溶出物(個別規格が設定されている合成樹脂製の器具又は容器包装を除く 。） 0.1mg／cm^2 以下
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 ゴム製の器具（ほ乳器具を除く 。） 又は容器包装は、次の規格（塩素を含まないゴム製のものについては、１．材質規格のｃに示す２―メルカプトイミダゾリンの規格を除く。）に適合しなければならない。 1．材質規格 （削除）	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 ゴム製の器具（ほ乳器具を除く 。） 又は容器包装は、次の規格（塩素を含まないゴム製のものについては、１．材質規格のｃに示す２―メルカプトイミダゾリンの規格を除く。)に適合しなければならない。 1．材質規格 a カドミウム 100μg／ｇ以下 b 鉛 100μg／ｇ以下
a ２―メルカプトイミダゾリン ２―メルカプトイミダゾリン試験を行うとき、これに適合しなければならない。 2．溶出規格 （略） （削除）	c ２―メルカプトイミダゾリン ２―メルカプトイミダゾリン試験を行うとき、これに適合しなければならない。 2．溶出規格 （略） d 重金属 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１μg／mL 以下となる。ただし、食品擬似溶媒として４%酢酸を用いる。また、硫化ナトリウム試験液を加えるとき、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験液を加えたものについて試験を行う。
d 蒸発残留物 60μg／mL 以下。ただし、器具にあっては水を、油脂及び脂肪性食品並びにクリームの容器包装にあっては 20%エタノールを食品擬似溶媒として用いる。 (2) ゴム製ほ乳器具 ゴム製ほ乳器具は、次の規格に適合しなければならない。	e 蒸発残留物 60μg／mL 以下。ただし、器具にあっては水を、油脂及び脂肪性食品並びにクリームの容器包装にあっては 20%エタノールを食品擬似溶媒として用いる。 (2) ゴム製ほ乳器具 ゴム製ほ乳器具は、次の規格に適合しなければならない。

（削除）	1．材質規格 a カドミウム 10μg／g以下 b 鉛 10μg／g以下
1．溶出規格 （略） （削除）	2．溶出規格 （略） d 重金属 ⑴ ゴム製の器具（ほ乳器具を除く。） 又は容器包装の２.溶出規格のｄ 重金属を準用する。
d 蒸発残留物 40μg／mL 以下。ただし、食品擬似溶媒として水を用いる。	e 蒸発残留物 40μg／mL 以下。ただし、食品擬似溶媒として水を用いる。

＜その２＞　おもちゃの規格基準に関する研究

研究代表者　阿部　　裕　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　六鹿　元雄　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　酒井　信夫　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　藤原　恒司　　国立医薬品食品衛生研究所

A．研究目的

乳幼児用玩具は、乳幼児が口に入れたり、なめたり、しゃぶったり、かじってその一部を飲み込んだりする可能性がある。そのため我が国では、これらの安全性確保のため、乳幼児が口に接触することにより健康をそこなうおそれがあるものとして厚生労働大臣及び内閣総理大臣の指定するおもちゃ（いわゆる指定おもちゃ）に対して、食品衛生法が適用される。不衛生なもの、有害有毒な物質を使用したもの、病原微生物により汚染されているもの等の製造、販売、使用、輸入等の禁止に加え、規格基準を定めることができるとされ、おもちゃの規格基準は『食品、添加物等の規格基準』（厚生省告示第 370 号、昭和 34 年 12 月 28 日）の『第４　おもちゃ』で規定されている。

『第４　おもちゃ』の規格基準は、『A　おもちゃ又はその原材料の規格』及び『B　おもちゃの製造基準』が規定されている。このうち、『A　おもちゃ又はその原材料の規格』において、うつし絵、折り紙、ゴム製おしゃぶり、塗膜、可塑化された材料を対象に重金属、カドミウム、ヒ素、フェノール、ホルムアルデヒド、過マンガン酸カリウム消費量、蒸発残留物等の規格が設定され、それぞれの項目で試験法も規定されている。また、一部は食品用器具、容器包装の規格基準である『第３　器具及び容器包装』の試験法を引用しているものもある。『B　おもちゃの製造基準』では着色料に関する規定がある。一方、食品用器具、容器包装の規格基準である『第３　器具及び容器包装』では、合成樹脂を対象としたポジティブリスト制度の完全施行に伴い、その材質別規格及び試験法の全面的な見直しが行われた。その一環として、分析技術の進歩や分析に必要な試薬や器具等の供給制約への対応を踏まえ、規格適合性の判断を柔軟かつ適切に行うことを目的として、機器分析による告示試験法が通知試験法へ変更された（食品、添加物等の規格基準の一部を改正する告示、内閣府告示第 95 号、令和 7 年 5 月 30 日）。また、その通知試験法については、規格の適否判定を行うため一定水準以上の性能を確保する必要があることから、性能パラメータ（選択性、真度、精度）の目標値が設定され、各試験所が使用する分析法の妥当性を確認するための手順も示された（器具及び容器包装に係る規格基準に関する試験法等の取り扱いについて、消食基第 362 号、令和 7 年 5 月 30 日）。この改正により試験法の柔軟な運用と分析の信頼性確保の両立が図られている。このような動向を踏まえて、『第４　おもちゃ』においても同様の試験法体系の見直しを望む意見が、主として試験機関を中心に提起されているところである。

一方、消費生活用製品安全法（消安法）が令和 7 年 12 月 25 日に改正され、この改正消安法では「子供用特定製品」制度が新たに設けられた。この中で、3 才未満対象の玩具は「乳幼児用玩具」として「子供用特定製品」に指定され、「乳幼児用玩具」は製品の物理的・機械的安全性と可燃性に関する規制が適用されることとなった。加えて、国内の業界団体である（一社）日本玩具協会（以降、

日玩協）の自主基準である玩具安全基準（Safety Toy（ST）基準）においても改正消安法に対応した改定がなされた（ST2025）。また、欧州連合（EU）においては新しい玩具安全規則が発効し、2030 年 8 月の施行に向けて、おもちゃに使用できる化学物質の規制強化が予定されている。

このように、乳幼児用おもちゃを取り巻く国内外の規制状況が大きく変化しているが、おもちゃの規格基準である『第４　おもちゃ』は、平成 22 年頃にフタル酸エステル類の規制対象の種類が拡大されて以降、大きな改正は行われておらず、現行制度との整合性や最新の分析技術への対応の観点から見直しの必要性が指摘される。

上述を踏まえ、本課題では、『第４　おもちゃ』における規格基準について、改正の必要性を含めた総合的検討を行うことを目的とした。本年度は、『第３　器具及び容器包装』と『第４　おもちゃ』の規格基準との制度的差異、改正消安法及び EU の玩具安全規則の内容把握とこれらに対する ST 基準の対応、『第４　おもちゃ』の規格基準と ST 基準との違いについて整理することとした。また、必要に応じて国内流通玩具を対象に実態調査も行った。

B．研究方法

１．規格基準、改正消安法、EU の玩具安全規則及び ST 基準の整理

『第４　おもちゃ』と『第３　器具及び容器包装』との制度的差異、改正消安法及び EU の玩具安全規則の内容整理、並びにこれらに対する ST 基準の対応状況、ST 基準と『第４　おもちゃ』との違いに関する整理については、業界団体、地方衛生研究所、登録検査機関、国立衛研の実務担当者により構成される規格基準改正ワーキンググループ（改正 WG（玩））において行った。改正 WG（玩）の委員及びオブザーバーは表１に示した。

２．市販流通品の実態調査（お面の塗膜からの 8 元素の溶出量及び塗膜の材質調査）

２．１　試料

塗膜 83 検体。これらは、東京都、神奈川県及び茨城県の小売店、100 円均一ショップ等並びにインターネットで購入したお面 41 種類から色別に採取した。

表１　改正 WG（玩）の委員

所属	氏名
（一社）日本玩具協会	菅家 勝、藤沢 久、津田 博、小林竜也、大城克志
名古屋市衛生研究所	六鹿元雄
東京都健康安全研究センター	岩越景子
（地独）大阪健康安全基盤研究所	岸 映里
（一財）日本文化用品安全試験所	大橋公泰
（一財）化学研究評価機構 高分子試験・評価センター	渡辺一成
	金丸達哉*
（一財）化学研究評価機構 食品接触材料安全センター	梶原健世
国立医薬品食品衛生研究所	阿部 裕、酒井信夫、藤原恒司

*：オブザーバー

２．２　元素の溶出量測定

元素の溶出量測定は（一財）化学研究評価機構 高分子試験・評価センターにて行った。

１）試薬等

①試薬

塩酸：金属分析用、関東化学株式会社製

水：IQ 7003（Merck 社製）で製造した超純水

ヒ素（As）標準液、バリウム（Ba）標準液、カドミウム（Cd）標準液、クロム（Cr）標準液、水銀（Hg）標準液、鉛（Pb）標準液、アンチモン（Sb）標準液、セレン（Se）標準液：JCSS 化学分析用、1000μg/mL（原子吸光分析用、ICP 分析用）、以上、関東化学株式会社製

②標準溶液及び試液

0.07 mol/L 塩酸：塩酸 6.3 mL に水を加え 1000 mL とした。

2 mol/L 塩酸：塩酸 180 mL に水を加え 1000 mL とした。

検量線用 Hg 標準溶液：Hg 標準液を 0.07 mol/L 塩酸を用いて希釈して 0.05～1 μg/mL の検量線用 Hg 標準溶液を調製した。

検量線用混合標準溶液：As、Ba、Cd、Cr、Pb、Sb 及び Se 標準液を混合し、0.07 mol/L 塩酸を用いて希釈して 0.1～2 μg/mL の検量線用混合標準溶液を調製した。

２）試験溶液の調製

①試料の採取

お面に施された塗装をルーターで削り取った後、平織のステンレス鋼製網ふるい（目開きの呼び寸法 0.5 mm）を通過するもので 10 mg 以上得られたものを試料とした。

②試験溶液の調製

試験溶液の調製は ST 基準に準じた。すなわち、試料を 37℃±2℃において、その質量の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸溶液と混合した。試料の質量が 10 mg～100 mg の間にある場合は、37℃±2℃において、試料を 5.0 mL の 0.07 mol/L 塩酸溶液と混合した。1 分間振り混ぜ、pH 試験紙で混合物の酸性度を確認し、pH 値が 1.5 より高い場合は pH 値が 1.0～1.5 の間になるまで 2 mol/L 塩酸溶液を振り混ぜながら滴下した。混合物に光が当たらないように遮光し、37℃±2℃において、混合物を連続して 1 時間振り混ぜた後、1 時間放置し、抽出液を薄膜フィルターでろ過したものを試験溶液とした。

３）装置・器具等

ICP-OES：Agilent 5800 ICP-OES、アジレントテクノロジー社製

恒温水槽：T-22LAS、トーマス科学器械社製

pH 試験紙：PP（ポリプロピレン）スティックタイプ pH1.0～3.5、アズワン株式会社製

薄膜フィルター：Econofilter PES 25 mm 0.45 μm、アジレントテクノロジー社製

４）測定条件

RF 出力：1200 W
ネブライザーガス流量：0.7 L/min
補助ガス流量：1.0 L/min
冷却ガス流量：12.0 mL/min
測定方向：Axial
ポンプスピード：12 rpm
測定波長：表２

表２　各元素の測定波長、補正値及び定量下限値

元素	測定波長（nm）	補正値（%）	定量下限値（mg/kg）
As	188.980	60	6
Ba	233.527	30	10
Cd	214.439	30	10
Cr	205.560	30	10
Hg	184.887	50	4

Pb	220.353	30	10
Sb	206.834	60	6
Se	196.026	60	6

５）定量

①検量線の作成

検量線用 Hg 標準溶液及び検量線用混合標準溶液を ICP-OES で測定し得られた発光強度を縦軸に、濃度を横軸にとり絶対検量線を作成した。

②試験溶液当たりの溶出量

試験溶液を検量線用標準溶液と同様に操作し、得られた発光強度を検量線に内挿し試験溶液当たりの溶出量を求めた（μg/mL）。

③試料当たりの溶出量

②で求めた試験溶液当たりの溶出量を下式に導入して試料当たりの溶出量（mg/kg）を求めた。元素ごとの補正値は表２に示した。

試料当たりの溶出量（mg/kg）＝
｛(試験溶液中の溶出量（μg/mL）×試験溶液量(mL)）／試料採取量(g)｝×（(100－補正値）／100）

④試料当たりの溶出量の定量下限値

検量線において SN 比 10 以上かつ直線性が得られる範囲にあり、さらに運用上問題のないレベルとした。各元素の定量下限値は表２に示した。

２．３　塗膜の材質判別

塗膜の材質判別は国立衛研にて行った。

１）試料の採取

２）①と同様に削り取ったものを用いた。

２）装置等

簡易塩ビ判別器：塩ビちゃん、株式会社イージエス

パイロライザー（Py）：EGA/PY-3030D マルチショットパイロライザー、フロンティア・ラボ株式会社製

GC-MS：GCMS-QP2020 NX、島津製作所製

３）Py-GC/MS 測定条件

熱分解（パイロライザー）

分析モード：シングルショット

熱分解温度：600℃

インターフェース温度：320℃（Auto）

試料量：0.05 mg

GC-MS

カラム：DB-5MS（0.18 mm×20 m、膜厚 0.36 μm、アジレントテクノロジー社製）

オーブン温度：40℃（2 分保持）-10℃/分-320℃（20 分保持）

試料気化室：300℃

キャリヤーガス：N_2

流速：0.30 mL/min

注入方法：スプリット（スプリット比 90：1）

インターフェース温度：280℃

イオン源温度：230℃

測定モード：Scan（m/z：50-800）

４）材質判別

① 炎色反応による PVC 材質判別

簡易塩ビ判別器を用いた。炎色を観察し、炎色が緑～青緑色を呈した場合には、その材質をポリ塩化ビニル（PVC）と推定した。

② Py-GC/MS による材質判別

Py-GC/MS 測定により得られたパイログラムのパターンを既報のデータブック（拓殖 新ら、高分子の熱分解 GC/MS 基礎パイログラム集、株式会社テクノシステム、2006 年）に収載されたパイログラムと比較し、試料の材質を判別した。

C. 結果及び考察

1.『第３　器具及び容器包装』と『第４　おもちゃ』の規格基準の構成及び記載内容の相違

『食品、添加物等の規格基準』(告示第 370 号) における『第３　器具及び容器包装』と『第４　おもちゃ』の構成を比較した（表３)。『第３　器具及び容器包装』においては、規格、基準、試験法、試薬等がそれぞれ独立した項目として体系的に整理されているが、『第４　おもちゃ』においては、規格及び製造基準のみが項目として規定されており、試験法や試薬等は個々の規格の中に包含されている形で記載されている。また、『第３　器具及び容器包装』の構成は『第２添加物』と同様に、規格と試験法等を明確に分離した体系となっているのに対し、『第４おもちゃ』は当該体系と比較して構造的な整理が十分とは言えない。

また、その記載内容を比較するため、『第３　器具及び容器包装』及び『第４　おもちゃ』の規格の一部を抜粋した（表４)。ただし、『第３　器具及び容器包装』については、令和 7 年の大幅改正前後の差異が把握できるよう、新旧の内容を併記した。

『第４　おもちゃ』では、各規格項目に試験法が併記されており、その一部については『第３　器具及び容器包装』の試験法を引用する構成となっている。一方、改正後の『第３　器具又は容器包装』では、規格と試験法が明確に分離され、規格は本文に残しつつ、試験法は『B 器具及び容器包装一般の試験法』及び通知試験法として体系的に整理されている。これにより、規格と試験法の役割分担が明確となり、全体構造の可読性及び運用性が向上している。

これに対し、『第４　おもちゃ』では規格と試験法が一体として記載されているため、構造的な整理が十分とはいえず、試験法の改正や追加に対する柔軟性にも制約があると考えられる。したがって、『第４　おもちゃ』においても、規格と試験法を分離した記載体系へ移行することにより、制度の明確化及び運用の柔軟性向上が期待される。

なお、ヒ素試験法は『第４　おもちゃ』において『第３　器具及び容器包装』の試験法を引用しているが、このような引用構造のため『第３　器具及び容器包装』の大幅改正の際においても機器分析法への更新が反映されなかった。その観点からも、『第４　おもちゃ』における試験法については、規格からの分離及び通知試験法として体系化が必要であると考えられる。

表３　器具・容器包装及びおもちゃの規格基準の構成の比較

第３　器具及び容器包装	第４　おもちゃ
A　器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格 B　器具又は容器包装一般の試験法 C　試薬・試液等 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 E　器具又は容器包装の用途別規格 F　器具及び容器包装の製造基準	A　おもちゃ又はその原材料の規格 B　おもちゃの製造基準

表４　器具及び容器包装の規格基準（新旧）とおもちゃの規格基準の比較

第３　器具及び容器包装（新）	第３　器具及び容器包装（旧）	第４　おもちゃ
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 ２　合成樹脂製の器具又は容器包装 (２)　個別規格 ３．ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装 ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装は、次の規格に適合しなければならない。 a　材質規格 ①　ジブチルスズ化合物 50μg／g 以下 ②　リン酸トリクレジル １mg／g 以下 ③　塩化ビニル １μg／g 以下 b　溶出規格 ①　蒸発残留物 30μg／mL 以下。ただし、ヘプタンを食品擬似溶媒とする場合にあっては、150μg／mL 以下。 ②　過マンガン酸カリウム消費量 10μg／mL 以下。ただし、食品擬似溶媒として水を用いる。	**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** ２　合成樹脂製の器具又は容器包装 (２)　個別規格 ３．ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装 ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装は、次の試験法による試験に適合しなければならない。 a　材質試験 ①　ジブチルスズ化合物 試料を細切又は粉砕し、その 0.5ｇを量り、共栓付フラスコに入れる。アセトン及びヘキサンの混液（３：７）20ml 及び塩酸１滴を加え、密栓をして約 40℃に保ちながら時々振り混ぜて一晩放置する。冷後、この液をろ過し、ろ液及び洗液を合わせ、減圧濃縮器を用いて 40℃以下で約１ml まで濃縮する。次いで、ヘキサンを用いて 25ml のメスフラスコに移し、ヘキサンを加えて 25.0ml とする。毎分 2,500 回転で、約 10 分間遠心分離を行い、上澄液を試験溶液として添加剤試験法中のジブチルスズ化合物の試験を行うとき、これに適合しなければならない。これに適合するとき、試験溶液中のジブチルスズ化合物量は二塩化ジブチルスズとして１μg／ml 以下であり、試料当たりに換算すると 50μg／g 以下となる。 ②　クレゾールリン酸エステル 試料を細切又は粉砕し、その 0.5ｇを量り、共栓付フラスコに入れる。アセトニトリル 15ml を加え、密栓をして約 40℃に	**A　おもちゃ又はその原材料の規格** ５　ポリ塩化ビニルを用いて塗装された塗膜にあっては、Ａ　おもちゃ又はその原材料の規格の項の４の目の試験法によるもののほか、次の試験法による試験に適合しなければならない。この場合において、試験に用いる水は蒸留水とする。 (１)　試験溶液の調製 塗装されたおもちゃ又はその試験片を試料とし、その表面積１cm² につき２mL の割合の 40℃に加温した水に試料を浸した後、時計皿で覆い、40℃に保ちながら時々かき混ぜて 30 分間放置する。 (２)　試験 １．過マンガン酸カリウム消費量 試験溶液 50mL に水を加えて 100mL としたものについて、第３器具及び容器包装の部Ｂ　器具又は容器包装一般の試験法の項の１過マンガン酸カリウム消費量試験

	保ちながら一晩放置する。この液をろ過し、ろ液及び洗液を合わせ、アセトニトリルを加えて 25ml とし、これをアセトニトリル抽出液とする。あらかじめアセトニトリル５ml 並びにアセトニトリル及び水の混液（１：１）５ml をそれぞれ注入して流したオクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムに、アセトニトリル抽出液５ml と水５ml を混和して注入する。その後、アセトニトリル及び水の混液（２：１）で溶出して溶出液 10ml を採取する。これを試験溶液として添加剤試験法中のクレゾールリン酸エステ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、試験溶液中のクレゾールリン酸エステル量は 10μg／ml 以下であり、試料当たりに換算すると１mg／g 以下となる。 ③　塩化ビニル 試料を細切し、その 0.5ｇを量り、20ml のセプタムキャップ付きのガラス瓶に入れる。次いで、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド 2.5ml を加え、直ちに密封する。これを試験溶液としてモノマー試験法中の塩化ビニ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、試料中の塩化ビニル量は１μg／g 以下となる。ただし、溶解が困難な試料にあっては、密封後常温で時々振り混ぜて一晩放置したものを試験溶液とする。 ｂ　溶出試験 ①　蒸発残留物 蒸発残留物試験を行うとき、その量は 30μg／ml 以下でなければならない。ただし、ヘプタンを浸出用液とする場合にあっては、150μg／ml 以下でなければならない。	法により試験を行い、次式により過マンガン酸カリウム消費量を求めるとき、その量は 50μg／mL 以下でなければならない。 過マンガン酸カリウム消費量（μg／mL）＝｛（ａ－ｂ）×0.316× ｆ ×1,000｝／50 ただし、ａ：本試験の 0.002mol／Ｌ過マンガン酸カリウム溶液の滴定量（mL） ｂ：空試験の 0.002mol／Ｌ過マンガン酸カリウム溶液の滴定量（mL） ｆ：0.002mol／Ｌ過マンガン酸カリウム溶液のファクター ２．蒸発残留物 試験溶液 200～300mL を採り、第３　器具及び容器包装の部Ｂ器具又は容器包装一般の試験法の項の５　蒸発残留物試験法により試験を行うとき、その量は 50μg／mL 以下でなければならない。

試薬の取扱いについては、『第４　おもちゃ』では基本的に『第３　器具及び容器包装』の『C　試薬・試液等』を引用する形となっており、例外的に『第４　おもちゃ』でのみ使用する 0.07mol／L 塩酸の調製方法が本文中に記載されている。しかしながら、このような構成では『第３　器具及び容器包装』側の試薬規格を改正する際に連動的な修正が困難となる可能性があるため、『第４　おもちゃ』においても、試薬・試液等を独立した項目として整理することが望ましいと考えられる。

２．最新の ST 基準（ST2025）と『第４　おもちゃ』との違い

最新の ST 基準（ST2025）と『第４　おもちゃ』の規格基準との違いを整理した。

ST 基準は「14 才未満の子供向けの玩具」を対象としており、第 1 部（機械的及び物理的特性）、第 2 部（可燃性）及び第 3 部（化学的特性）で構成されている。このうち、第 3 部が食品衛生法における『第４　おもちゃ』を基礎とし設定されたものである。第 3 部では『第４　おもちゃ』の規格に相当するものとして「要求事項」を、そして試験法に相当するものとして「試験方法」を規定している。『第４　おもちゃ』にて規定されている規格は全て「要求事項」とされており、さらに国際標準化機構（International Organization for Standardization、ISO）が制定した ISO 規格である ISO8124-3 も反映させたものとなっている。すなわち、ST 基準に適合していれば『第４　おもちゃ』にも適合していることとなる。ただし、おしゃぶりは指定おもちゃとされているため『第４　おもちゃ』の対象となっているが、ISO8124 ではおしゃぶりは適用対象外とされていることから ST 基準では対象外となっている。その他に ST 基準にのみ規定されている項目としては、ST マーク使用契約者向けの情報であるため詳細は避けるが、繊維製おもちゃのホルムアルデヒドやシャボン玉液への規格、おもちゃに用いられた鉛筆やボールペン等のインクの着色料等がある。

また、塗膜から溶出する元素について、『第４　おもちゃ』では鉛（Pb）、カドミウム（Cd）及びヒ素（As）が規定されているが、ISO8124-3 では 8 元素（Pb、Cd、As、クロム（Cr）、水銀（Hg）、アンチモン（Sb）、セレン（Se）及びバリウム（Ba））が対象となっており、ST 基準でも ISO8124-3 と同じ 8 元素を対象とし、規格及び試験法も ISO8124-3 が採用されている。

参考のため、ST 基準の設定の経緯、運用、構成等を改めて整理し別紙 1 として添付した。

３．改正消安法の概要と ST 基準との関係

令和 7 年 12 月 25 日に改正消安法が施行された。この改正消安法では、特に乳幼児用のおもちゃの物理的な安全確保が重要と位置付けられ、その点において従来の制度から大きく変わった。改正消安法では「子供用特定製品」の区分が新設され、その中に主に 3 歳未満向けのおもちゃを「乳幼児用玩具」とし規制の対象とされた。これは、乳幼児の誤飲・窒息等の事故リスクに対する法的対応の不足、海外製やインターネットを利用した玩具の流入に対する規制の実効性の不足等のリスクがあるにもかかわらず、製品に対する法的強制力が弱かったためである。この改正によって、「乳幼児用玩具」は法的な事前規制の対象となり、これらを製造又は輸入を行う事業者は経済産業省への事前届出を行うとともに、技術基準への適合、子供 PSC マークの表示・対象年齢・注意上の文言の表示などが必要となった。また、技術基準への適合確認検査を行い、検査記録を作成・保存することが求められている。技術基準に適合する規格として、ISO8124，EN71

及び ASTM F963 が示され、それ以外にも十分な技術的根拠があれば技術基準に適合していると判断し得るとされた。このように、使用者の物理的及び機械的リスク、並びに流通構造を含めた包括的な安全規制と呼べるものであるが、衛生的な観点からの規制ではない。

なお、日玩協は最新の ISO 規格に拠る ST 基準（ST2025）が技術基準に適合する規格である旨、経済産業省から確認を得た。これにより、玩具製造事業者等は、ST2025 を乳幼児用玩具の技術基準適合を示す実働規格（実際に使う規格）として利用することができる。加えて ST2025 は、改正消安法で同様に求められる「年齢・使用上の注意文言」の表示の要件も満たしているため、ST 基準検査に合格した乳幼児用玩具は、改正消安法の要件も満たすようになっている。

４．EU の新玩具安全規則による化学物質規制強化

EU においては、新しい玩具安全規則が発効され、2030 年 8 月に施行予定となっている。それに伴い現行の玩具安全指令 2009/48/EC はその時点での廃止が予定されている。そこで本項においては、これまでの玩具安全規則の経緯や改定の必要性について概略した。

４．１　玩具安全規則の経緯

EU は、域内各国の経済統合を進めるために、法令の整合化に関し「ニューアプローチ（New Approach）」といわれる手法を 1985 年に採択し、これに沿って各種規制の整備を進めてきた。そして、加盟国間の玩具の安全レベルを統一し、加盟国間での玩具貿易への障害を取り除くために、域内市場を設定するという文脈の中で、「ニューアプローチ」の原則に基づく「玩具安全指令 88/378/EEC」が作成された。この指令は、物理的・機械的特性、可燃性、化学的特性、電気的特性、衛生及び放射性に関する特別な安全要求事項を含め、「玩具に関する本質的な安全要求事項」のみを規定している。技術的な細部は、欧州標準化機関（CEN）及び欧州電機標準機関（CENELEC）により具体的な規格（調和規格：その参考情報を欧州官報で公表）が作成される。その調和規格への適合は、指令 88/378/EEC の本質的な安全要求事項への適合が推定されることとされた。

これらの基本原則は、玩具安全の分野において円滑に機能しており、今後も維持されるべきであるとされている。しかしながら、玩具市場での技術の進歩は玩具安全に関する新たな課題を生じさせ、それによって消費者の懸念が増してきた。これらの進展を考慮し、玩具安全と国内市場での自由な移動を確保するために、第 2 次の玩具安全指令（2009/48/EC）が制定された。

４．２　現行の玩具安全規則（2009/48/EC）の改定の必要性

玩具安全指令（2009/48/EC）が制定されてから 10 数年が経過したが、欧州委員会の評価は、この指令は、子供を保護する上でニーズに対応しているものであり、全体として効果的であるとの結論となっている。しかし、2009 年の採択以降の指令の実務適用において「幾つかの欠点（a number of deficiencies）」が明らかになってきた。特に、玩具に含まれる有害化学物質による潜在的なリスクに関して「いくつかの不備（certain shortcomings）」が指摘された。また、評価では、多くの「不適合の又は安全でない玩具（non-compliant and unsafe toys）」が依然として連合市場に残っていることも結論付けられた。

また、2020 年 10 月 14 日の「持続可能性のための化学物質戦略」と題した「欧州委員会からの報告（Communication from the Commission）」において、欧州委員会は、消

費者を最も有害な化学物質から保護することの強化と、有害化学物質への「総合的（generic）な予防的禁止」に基づいた「一般的なリスク管理アプローチ（generic approach to risk management）」の拡大を求め、消費者、脆弱なグループ、環境をより一貫して保護することを促した。特に、この戦略は「最も有害な化学物質」及び「化学物質の複合的影響」から生じるリスクからの保護に関し、指令 2009/48/EC を強化することを約束（commit）したものであった。

４．３　新玩具安全規則の制定

2025 年 11 月 26 日、新玩具安全規則（2025/2509）が欧州議会・欧州理事会で採択された。４．２ の「持続可能性のための化学物質戦略」を受けて、新玩具安全規則では「化学物質規制」が大幅に強化された。規制強化された化学物質については次項において整理する。

また、玩具の要求事項（特に「本質的な安全要求事項」）や適合性評価手続のルールは、加盟国間で均一な適用を行わなければならず、加盟国による分散的な実施は許されないため、「指令」（Directive）から「規則」（Regulation）に置き換えられた。

新玩具安全規則（2025/2509）の発効は、欧州官報公布（2025 年 12 月 12 日）から 20 日後の 2026 年 1 月 1 日。施行は 2030 年 8 月 1 日である。なお、第 28 条から第 44 条（適合性評価機関の通知関係）及び第 49 条から 55 条（権限委任関係）は、2026 年 1 月 1 日から施行される。

４．４　新玩具安全規則による化学物質規制の強化

規制の改正点の概要は以下の通りである。

溶出量に特定限度値が規定されている 19 元素について、新規則における規制値を現行規格とともに表５に示した。このうち、アルミニウムと Cr（VI）の移行限度値が 1/4～1/2 程度まで引き下げられる予定となっている。

その他の化学物質に関する新規則と現行規格との比較を表６にまとめた。ニトロソアミンやニトロソ化可能物質に対する規格値の一部引き下げ、ビスフェノール A の規制強化、規制対象の化学物質の種類の拡大、アレルギー性のある香料の対象拡大等の規制強化が予定されている。また、これまで規制対象ではなかったビスフェノール A 以外のビスフェノール類、内分泌かく乱物質（カテゴリー1、2 の物質）、特定の標的臓器毒性（カテゴリー1 の物質）、呼吸器感作性（カテゴリー1 の物質）、皮膚感作性（カテゴリー1 の物質）、皮膚感作性（カテゴリー1Ａの物質）及び有機フッ素化合物（PFAS）の使用禁止、リーブオン化粧品へ使用できる保存料の規定、殺生物機能を有さないことの要件化等、非常に多くの規制が新たに追加される予定である。

参考のため、新玩具安全規則による化学物質規制にかかる「付属書Ⅱ」（特別の安全要求事項）の「第 3 部」（化学的性質）の和訳を別紙２として添付した。

５．市場流通品の実態調査

ST 基準と『第４　おもちゃ』との相違点の一つとして、塗膜から溶出する元素の対象範囲が異なる点が挙げられる。河村らは、塗膜からの 8 元素の溶出量を調査し、その結果 Ba、Cd 及び Pb の溶出が確認されたが、Ba は ISO8124-3 の規格値の 1/5 程度、Cd 及び Pb は同じく 1/10 未満と低い水準であったことを報告している [1]。しかしながら、当該調査は 20 年以上前に実施されたものであり、それ以降の市場実態を反映した調査は行われていない。規格改正に向けた検討のためには、最近の流通実態に基づくデータの把握が不可欠である。そこで、本研究では塗膜を対象として 8 元素の溶出量を測定す

ることとした。また、予備的な調査において、お面の塗膜から ST 基準を超過する元素の溶出が認められたことを受け、今年度は調査対象をお面の塗膜に絞って検討を行った。また、お面の材質がポリ塩化ビニル（PVC）からポリエチレンテレフタレート（PET）への切り替えが進んでいることを踏まえ、炎色反応及び熱分解-GC/MS（Py-GC/MS）を用いて塗膜の材質についても調査した。

表５　19 元素の特定限度値（溶出量）の比較

No	元素	乾燥した、もろい、粉末状の、又は曲げやすい玩具の材質（mg/kg）		液状、又は粘着性のある玩具の材質（mg/kg）		削り取った玩具の材質（mg/kg）	
		現行	新	現行	新	現行	新
1	アルミニウム	5,625	2,250	1,406	560	70,000	28,130
2	アンチモン	45	45	11.3	11.3	560	560
3	ヒ素	3.8	3.8	0.9	0.9	47	47
4	バリウム	1,500	1,500	375	375	18,750	18,750
5	ホウ素	1,200	1,200	300	300	15,000	15,000
6	カドミウム	1.3	1.3	0.3	0.3	17	17
7	クロム(Ⅲ)	37.5	37.5	9.4	9.4	460	460
8	クロム(VI)	0.02	0.02	0.005	0.005	0.2	0.053
9	コバルト	10.5	10.5	2.6	2.6	130	130
10	銅	622.5	622.5	156	156	7,700	7,700
11	鉛	2.0	2.0	0.5	0.5	23	23
12	マンガン	1,200	1,200	300	300	15,000	15,000
13	水銀	7.5	7.5	1.9	1.9	94	94
14	ニッケル	75	75	18.8	18.8	930	930
15	セレン	37.5	37.5	9.4	9.4	460	460
16	ストロンチウム	4,500	4,500	1,125	1,125	56,000	56,000
17	ブリキ	15,000	15,000	3,750	3,750	180,000	180,000
18	有機スズ	0.9	0.9	0.2	0.2	12	12
19	亜鉛	3,750	3,750	938	938	46,000	46,000

現行：　EU Toy Safety Directive 2009/48/EC

新：　EU Toy Safety Regulation 2025/2509

表 6　欧州の新玩具安全規則による化学物質規制の比較

<table>
<tr><th>化学物質</th><th>現行玩具安全指令</th><th>新玩具安全規則</th><th>条項</th><th>新規則前文の説明</th></tr>
<tr><td>重金属 19 元素</td><td>（表 5 参照）</td><td>（表 5 参照）
アルミニウム、クロム(VI)の溶出基準値の厳格化</td><td>付属書Ⅱ「付録」A.1</td><td>前文（26）</td></tr>
<tr><td>ニッケル・コバルトは次の用途は使用可</td><td>ステンレススチール、電流を流す部品</td><td>ステンレススチール、電流を流す部品、
ネオジム磁石（コバルト）</td><td>付属書Ⅱ「付録」C</td><td>前文（24）</td></tr>
<tr><td>N-ニトロソアミン及びニトロソ化可能物質</td><td>「36 ヵ月未満の子供の使用を意図している玩具」、又は「口の中に入れることを意図した他の玩具」
ニトロソアミン　0.05mg/kg 未満
ニトロソ化可能物質　1mg/kg 未満</td><td>
<table>
<tr><th colspan="2"></th><th>N-ニトロソアミン mg/kg</th><th>ニトロソ化可能物質 mg/kg</th></tr>
<tr><td>(a)</td><td>36 ヵ月未満の子供が使用することを意図した玩具であって、「口の中に入れる」ことを意図しているか、又はその可能性のあるもの</td><td>0.01</td><td>0.1</td></tr>
<tr><td>(b)</td><td>36 ヵ月未満の子供が使用することを意図した玩具であって、(a)の対象外のもの</td><td>0.05</td><td>1</td></tr>
<tr><td>(c)</td><td>36 ヵ月以上の子供が使用することを意図した玩具であって、「口の中に入れる」ことを意図したもの</td><td>0.05</td><td>1</td></tr>
<tr><td>(d)</td><td>風船</td><td>0.05</td><td>1</td></tr>
<tr><td>(e)</td><td>フィンガーペイント、スライム、パテ</td><td>0.02</td><td>1</td></tr>
</table>
</td><td>付属書Ⅱ「付録」A.2</td><td></td></tr>
</table>

	TCEP TCPP TDCP ビスフェノールA　0.04 mg/L ホルムアミド 1,2-ベンジソチアゾール-3(2H)-1 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one 2-methyl-2H-isothiazol-3-one 5-クロロ-2-メチル-イソチアゾリン-3(2H)-1 2-methylisothiazolin-3(2H)-one フェノール	TCEP TCPP TDCP ビスフェノールA　0.005 mg/L(溶出制限) ホルムアミド 1,2-ベンジソチアゾール-3(2H)-1 5-クロロ-2-メチル-イソチアゾリン-3(2H)-1 フェノール ホルムアルデヒド、アニリン、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエン、塩化ビニル	付属書Ⅱ「付録」A.3	
ビスフェノール		ビスフェノール（付録第 4 部の 10 物質）	付属書Ⅱ「付録」D	前文(27)(28)
香料アレルゲン	アレルギー性のある香料(allergenic fragrances)　55 物質（100mg/kg を超えないものを除く） 一定量(100mg/kg)を超えた場合の表示　11 物質	香料アレルゲン物質（fragrance allergens) 59 物質（10mg/kg を超えないものを除く） 一定量(10mg/kg)を超えた場合の表示　65 物質	付属書Ⅱ「付録」A.4 付属書Ⅱ「付録」B.1	前文(31)
CMR 物質など	CMR 物質　カテゴリー 1A、1B、2	CMR 物質　カテゴリー 1A、1B、2 内分泌撹乱物質　カテゴリー 1、2 特定の標的臓器毒性（specific target organ toxicity）　カテゴリー 1 呼吸器感作性（respiratory sensitization）　カテゴリー 1	付属書Ⅱ第Ⅲ部 4. CLP 規則	前文(18)(19)

		皮膚感作性（skin sensitization） カテゴリー 1A		
有機フッ素化合物(PFAS)		有機フッ素化合物(PFAS)の意図的な使用の禁止	付属書Ⅱ第Ⅲ部 5.	前文（29）
化粧品		化粧玩具（人形の化粧遊び） EC 規則 1223/2009（化粧品規則）準拠	付属書Ⅱ第Ⅲ部 12	
リーブオン化粧品		リーブオン化粧品（洗い流さずに肌や髪に長時間付けておく化粧品） EC 規則 1223/2009（化粧品規則）「付属書 V」で認められている保存料は、玩具に使用可。	付属書Ⅱ第Ⅲ部 14.	
殺生物機能		殺生物機能を有さないこと	付属書Ⅱ第Ⅲ部 13.	

５．１　検体の及び試料の選択

お面はST表示の有無、本体の材質、生産国を考慮して店頭及びインターネットで41種類を購入した。このうち、ST表示のあるものが21種類、表示のないものは20種類となった。また、対象年齢は3歳以上が23種類と最も多く、次いで7歳以上が11種類（うち1種類はWebサイトに7歳以上と記載があったもの)、表示のないものが8種類となった。生産国はほとんどが中国製で、その他は日本製が 1 種類、表示のないものが5種類であった。購入したサイトによってはインドネシア製などの表示もいくつか見られたが、実際に入手した製品は中国製であった。本体の材質はPVC が 23 種類と最も多く、次いでPETが12種類、EVA樹脂が1種類であった。これらの試料から、採取可能量を考慮して色別に塗膜を削りとり、10 mg以上採取可能であった83検体を試料とした。表7に試料の色、お面に表示されていた本体材質、ST表示の有無、対象年齢及び生産国を示した。なお、「玩具ではありません」と表示されている検体についても、参考情報として同様の方法により調査対象に含めた。

５．２　塗膜から8種の元素の溶出量

塗膜からの 8 種の元素の溶出量を表7に示し、表８にまとめた。定量下限値を超えて検出された元素はBa及びPbであり、検出率はBaが9.6%（8検体)、Pbでは1.2%（1検体）であった。Baの検体重量当たりの溶出量は11～299 mg/kgの範囲にあり、これらはいずれもST基準値の1/3未満であった。Pbについては、溶出量は定量下限値を僅かに上回り 11 mg/kg であり、ST 基準値の約1/9程度であった。その他の元素については、全て定量下限値未満であった。以上の結果、ISO規格及びST基準で対象となる8元素について、本調査対象としたお面の塗膜においては、現時点で規格適合性の観点から特段の問題は認められないと考えられた。

５．３　炎色反応による塗膜の材質確認

お面に用いられている塗膜は主としてポリ塩化ビニル（PVC）であると考えられたため、バイルシュタイン反応を用いた炎色反応によってハロゲン元素（塩素、臭素、ヨウ素等）の有無を指標として材質の簡易判別を行った。その結果、83検体中81検体（No.1～81）において炎色が緑色を呈し、これらの試料はPVCである可能性が高いことが示唆された。No.82及び83では炎色反応による呈色は認められなかった．これらの 2 試料は同一のお面から採取されたものであり、当該製品の材質表示がEVA樹脂であったことから、塗膜についてもPVC以外の材質であると考えられた。

表８　溶出量のまとめ

元素	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se
検出数	0	8	0	0	0	1	0	0
検出率（%）	0	9.6	0	0	0	1.2	0	0
最小値（mg/kg）	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
最大値（mg/kg）	NA	299	NA	NA	NA	11	NA	NA
定量下限（mg/kg）	6	10	10	10	4	10	6	6
規格値（mg/kg）	25	1000	75	60	60	90	60	500

LOQ：Limit of quantification（定量下限），NA：Not applicable（該当なし）

表７　本研究で用いた試料及び溶出量

No.	塗膜の色	本体材質	対象年齢	ST表示	生産国	溶出量（mg/kg）[*1]							
						As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se
1	金	PVC	7歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
2	金	PVC	7歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	11	＜LOQ	＜LOQ
3	赤	PVC	7歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
4	白	PVC	7歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
5	薄橙	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
6	ピンク	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
7	黒	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
8	赤	PVC	3歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
9	黄	PVC	3歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
10	黄	PVC	3歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
11	茶	PVC	3歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
12	黄	PVC	3歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
13	黄	PVC	3歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
14	茶	PVC	3歳以上	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
15	ピンク	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
16	茶	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
17	水色	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
18	薄橙	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
19	白	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
20	緑	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
21	金	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
22	黒	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ

表７　本研究で用いた試料及び溶出量（続き）

No.	塗膜の色	本体材質	対象年齢	ST表示	生産国	溶出量（mg/kg）[*1]							
						As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se
23	赤	PET	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
24	白	PET	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
25	黒	PET	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
26	黒	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
27	白	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
28	紫	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
29	赤	PVC	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
30	黒	PVC	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
31	茶	PVC	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
32	白	PVC	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
33	黒	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
34	赤	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
35	紫	PET	7歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
36	水色	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
37	紫	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
38	ベージュ	PET	3歳以上	ST25	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
39	銀	PVC	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
40	白	PET	3歳以上	ST23	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
41	青緑	PET	3歳以上	ST23	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
42	水色	PET	3歳以上	ST23	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
43	ピンク	PET	3歳以上	ST23	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
44	黄	PET	3歳以上	ST22	中国	＜LOQ	32	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ

表７　本研究で用いた試料及び溶出量（続き）

No.	塗膜の色	本体材質	対象年齢	ST表示	生産国	溶出量(mg/kg)[*1]							
						As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se
45	黄土色	PET	3歳以上	ST22	中国	< LOQ	38	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
46	黒	PVC	3歳以上	ST19	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
47	銀	PVC	3歳以上	ST23	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
48	銀青	PVC	3歳以上	ST23	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
49	銀	PVC	3歳以上	ST25	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
50	銀青	PVC	3歳以上	ST25	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
51	黄緑	PVC	3歳以上	ST22	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
52	白	PET	3歳以上	ST25	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
53	オレンジ	PET	3歳以上	ST25	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
54	白	PET	3歳以上	ST22	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
55	薄橙	PET	3歳以上	ST22	中国	< LOQ	24	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
56	白	PET	7歳以上	表示なし	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
57	黒	PET	7歳以上	表示なし	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
58	赤	表示なし	7歳以上[*2]	表示なし	表示なし	< LOQ	299	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
59	ピンク	PVC	3歳以上	ST23	中国	< LOQ	47	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
60	赤	PVC	3歳以上	ST23	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
61	ピンク	PVC	3歳以上	ST20	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
62	緑	PVC	3歳以上	ST20	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
63	赤	PVC	7歳以上	表示なし	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
64	紫	PVC	7歳以上	表示なし	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
65	赤	PVC	7歳以上	表示なし	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
66	茶	PVC	7歳以上	表示なし	中国	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

表７　本研究で用いた試料及び溶出量（続き）

No.	塗膜の色	本体材質	対象年齢	ST表示	生産国	溶出量（mg/kg）[*1]							
						As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se
67	薄橙	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
68	白	PET	3歳以上	ST24	日本	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
69	青	PET	3歳以上	ST24	日本	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
70	赤	PET	3歳以上	ST24	日本	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
71	オレンジ	PET	3歳以上	ST24	日本	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
72	銀	PVC	3歳以上	ST24	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
73	赤	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
74	黒	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
75	水色	表示なし	表示なし	表示なし	表示なし	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
76[*3]	赤	PVC	表示なし	表示なし	中国	＜LOQ	32	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
77[*3]	黄	PVC	表示なし	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
78[*3]	黒	PVC	表示なし	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
79[*3]	青	PVC	表示なし	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
80[*3]	緑	PVC	表示なし	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
81[*3]	黒	PVC	表示なし	表示なし	中国	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
82[*3]	黒	EVA樹脂	表示なし	表示なし	中国	＜LOQ	11	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ
83[*3]	茶	EVA樹脂	表示なし	表示なし	中国	＜LOQ	11	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ	＜LOQ

[*1]LOQ：Limit of quantification（定量下限）

[*2]商品に記載がなかったが購入したサイトには記載があったもの

[*3]「玩具ではありません」と表示のあったもの

５．４　Py-GC/MS による塗膜の材質確認

炎色反応により材質が特定されなかった No.82 及び 83 について、Py-GC/MS による材質確認を行った。併せて、炎色反応で PVC と推定された 81 検体のうち、ST 表示の有無や本体の材質が異なる 8 検体を選定し、Py-GC/MS により PVC であることの確認を行った。結果を表９に、得られたパイログラム及び参照したパイログラムを図１～図３に示した。

炎色反応で緑色を呈した 8 検体のパイログラムは、データブックに収載された PVC 標準品のパイログラムとよく一致したことから、これらの試料は PVC であることが確認された（図１）。一方、炎色反応で着色が認められなかった No.82 及び 83 については、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体（SBS）あるいはスチレン・ブタジエンゴム（SBR）に類似したパイログラムが得られた（図２）。しかし、明確な識別には至らなかった。また、No.83 はポリエチレン（PE）由来と考えられるピークも確認されたことから、その由来を検討するため基材についても分析した。その結果、基材のパイログラムは PE 標準品と極めて類似しており、基材は PE であると判断された（図３）。一方、当該製品の表示は EVA であったが、得られたパイログラムは EVA の特性とは一致せず、表示との不整合が認められた。このことから、当該製品は表示と異なる材質が使用されている可能性が示唆された。

以上のように、基材の種類にかかわらず、塗膜の材質は大部分が PVC であることが確認された。一方で、少数ではあるが SRS や SBR と推定される材料も確認された。また、一部の製品においては表示材質と実際の材質が一致しない事例が認められた。

表９　Py-GC/MS での材質確認結果

No.	塗膜の色	本体材質	対象年齢	ST 表示	生産国	Py-GC/MS による同定結果
10	黄	PVC	3 歳以上	表示なし	中国	PVC
11	茶	PVC	3 歳以上	表示なし	中国	PVC
44	黄	PET	3 歳以上	ST22	中国	PVC
45	黄土色	PET	3 歳以上	ST22	中国	PVC
46	黒	PVC	3 歳以上	ST19	中国	PVC
51	黄緑	PVC	3 歳以上	ST22	中国	PVC
56	白	PET	7 歳以上	表示なし	中国	PVC
57	黒	PET	7 歳以上	表示なし	中国	PVC
82	黒	EVA 樹脂	表示なし	表示なし	中国	SBS 又は SBR
83	茶	EVA 樹脂	表示なし	表示なし	中国	SBS 又は SBR
82・83 裏地	白	EVA 樹脂	表示なし	表示なし	中国	PE
82・83 表地	白	EVA 樹脂	表示なし	表示なし	中国	PE

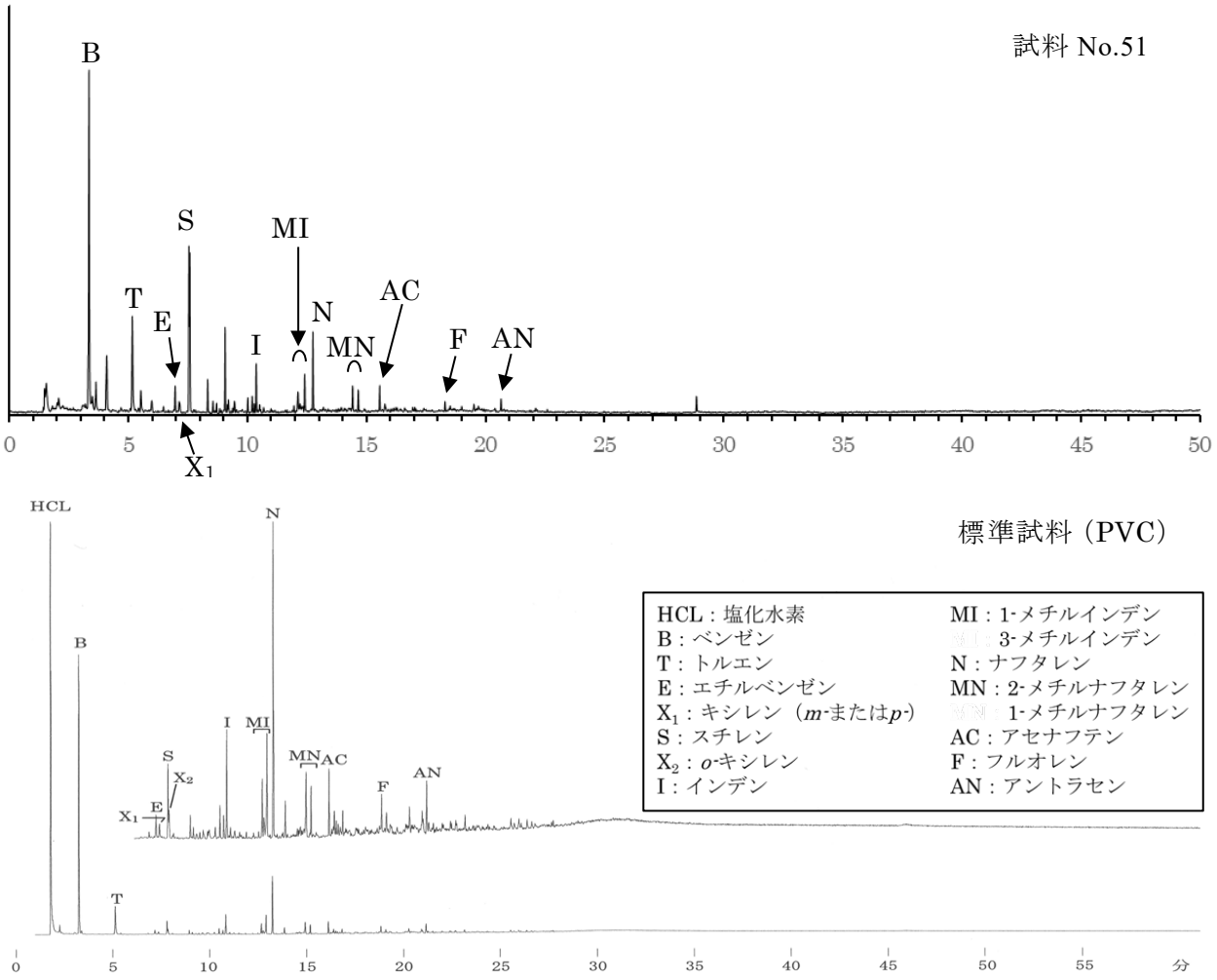


図１　No.51 及び標準試料（PVC）のパイログラム
標準試料のパイログラムはデータブックより一部改変）した。

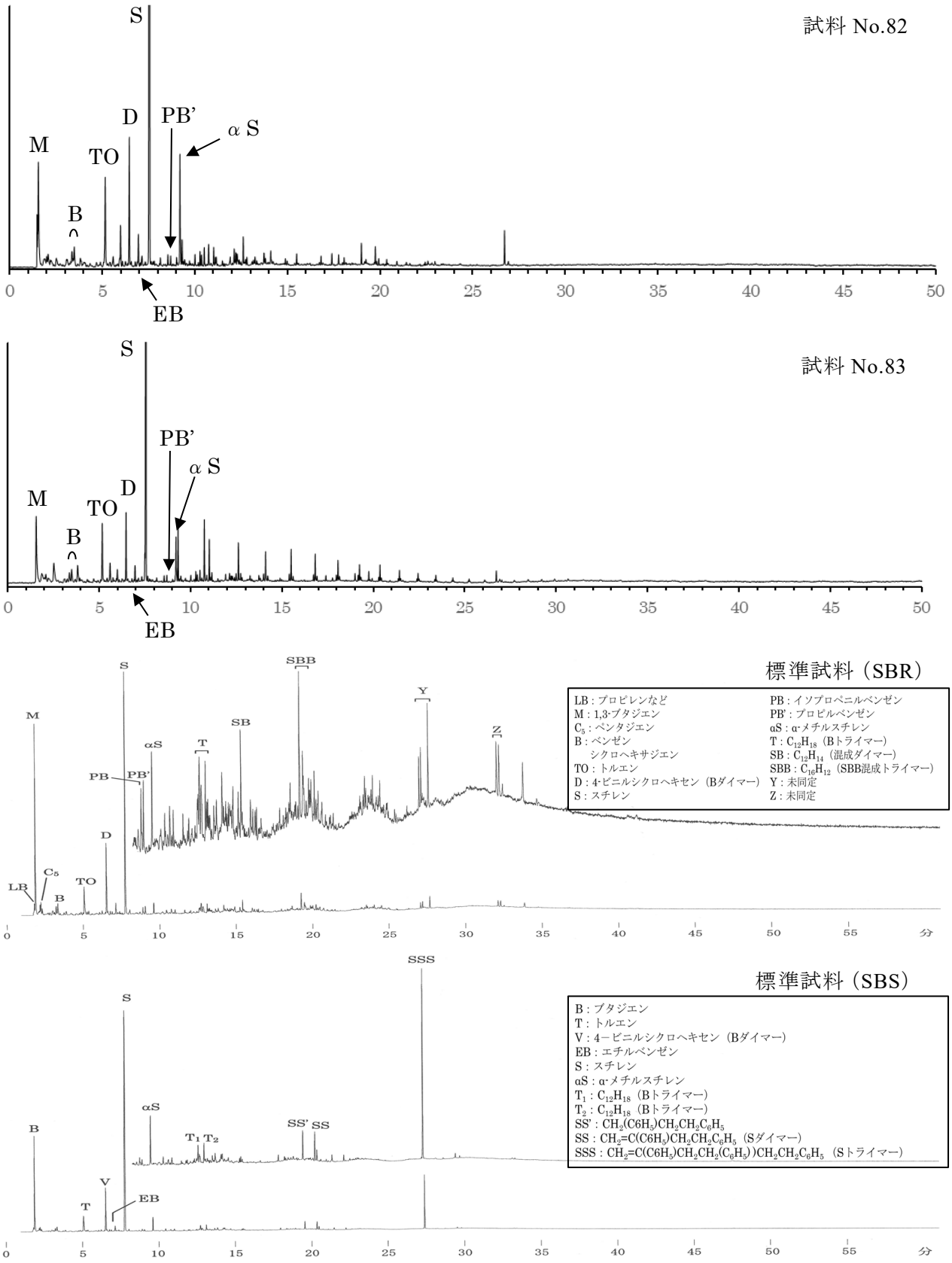


図2　No.82、83 及び標準試料（SBR 及び SBS）のパイログラム
標準試料のパイログラムはデータブックより一部改変）した。

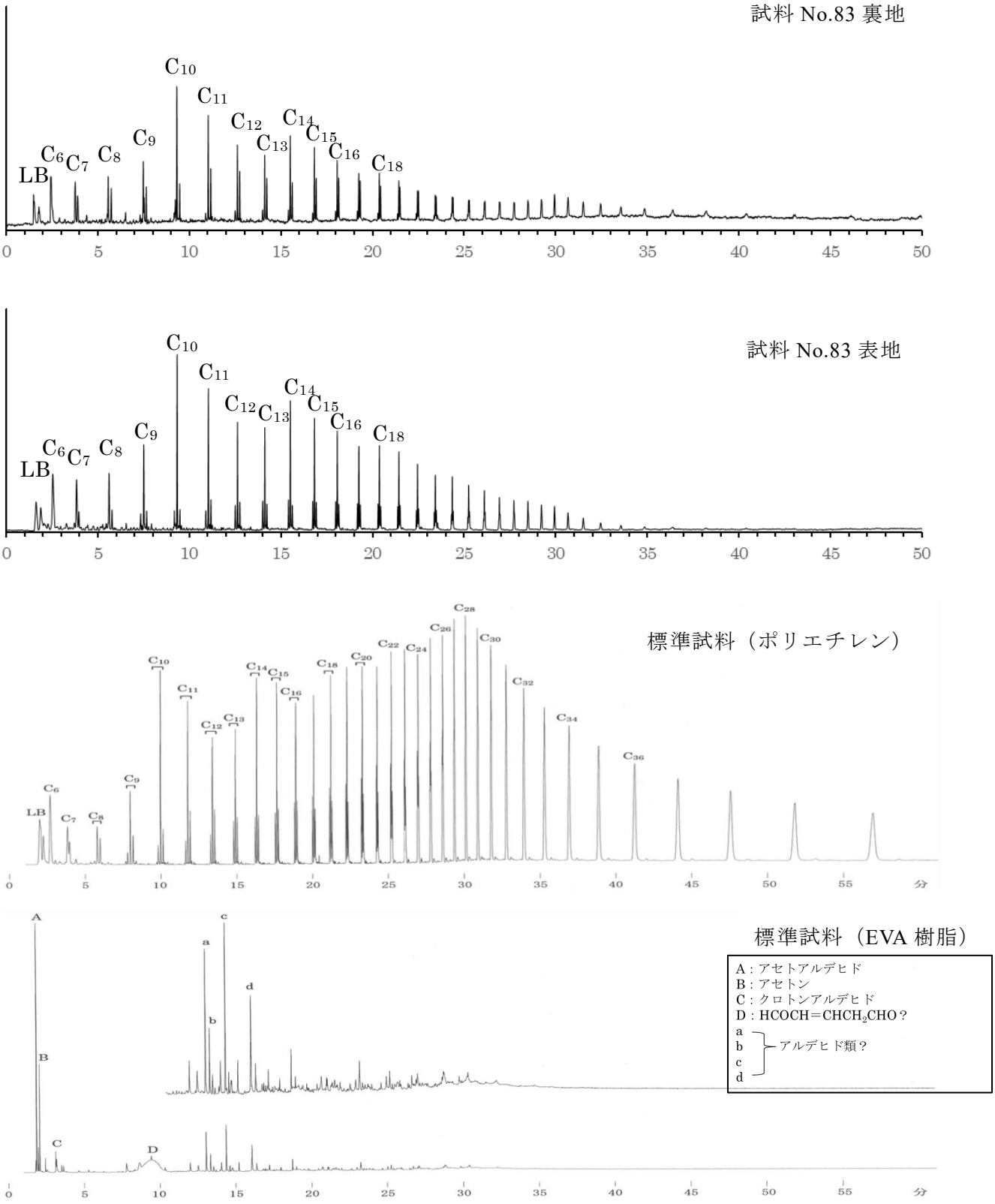


図3　No.83 の基材（裏地、表地）および標準試料（ポリエチレン及び EVA 樹脂）のパイログラム
標準試料のパイログラムはデータブックより一部改変）した。

６．その他の課題

改正 WG（玩）における議論において以下についても今後の継続的な課題であるとされた。

１）　スライム等への個別の規格基準の導入

以前より、スライム、粘度及びフィンガープリント（指絵具）については、乳幼児が口に入れるだけではなく、飲み込む恐れがあることがあり、その安全性の担保が必要であると指摘されていた。特にスライムについては、製品によってはアルミニウム（Al）やホウ素（B）の溶出量が EU における基準値を超過するものがあり、また、コムギ粘土でも基準値は超えないが Al、B 及び亜鉛の溶出が認められていた[2)]。したがって今後も市場調査の結果を踏まえた検討が必要であるとされた。

２）　日米欧におけるフタル酸エステル規制の対象の違い及び使用されるフタル酸エステルの種類の分散（拡大）

日本においては、食品衛生法によりフタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ベンジルブチル（BBP）、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)、フタル酸ジ-*n*-オクチル（DNOP）、フタル酸ジイソノニル（DINP）及びフタル酸ジイソデシル（DIDP）の計 6 種が規制の対象となっている。

EU においては、REACH 規則（Entry 51 及び 52）により、DEHP、DBP、BBP、フタル酸ジイソブチル（DIBP）の 4 種がすべての玩具・育児用品（及び全ての成形品）で制限され、さらに口に入れる玩具等では、DINP、DIDP、DNOP の 3 種を加えた計 7 種類が規制対象となっている。

一方米国においては、消費者製品安全改善法（CPSIA）に基づき、DBP、BBP、DEHP、DINP、DIBP、フタル酸ジ-*n*-ペンチル（DPENP）、フタル酸ジ-*n*-ヘキシル（DHEXP）及びフタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）の計 8 種類が規制となっておりそれぞれ規制の対象が異なる。

また、世界的なフタル酸エステル類の規制により、規制対象となっていないフタル酸エステルへの分散（拡大）が進んでいる状況である。したがって、今後国際整合化に向けた取り組みに加え継続的な実態調査を行い、必要に応じて規格基準の改正に向けた検討もすべきとされた。

３）リサイクル材の使用について

玩具へのリサイクル材の使用については、化学物質の安全規制が厳しいため想定はされていなかったが、もう一方の分担課題である『市販製品に残存する化学物質に関する研究』において、リサイクルプラスチックの使用が疑われる黒色のおもちゃを対象に難燃剤と無機元素の実態調査を行った結果、臭素系難燃剤や塩素系難燃剤が検出され、リサイクル材の使用が示唆された。世界的な循環型社会の実現に向けた取り組みが促進されている中で、現状としてリサイクル材と認識されないまま使用されているケースが生じている可能性があることが共有された。今後さらに注視すべきであり、食品用器具容器包装のリサイクル材料の使用に関するガイドラインを参考にした取り組みも検討すべきではないかと考えられた。

D．結論

食品用器具、容器包装の規格基準の大幅改正や消費生活用製品安全法の改正とそれを踏まえた ST 基準の改正を背景として、食品衛生法におけるおもちゃの規格基準との間に制度的な乖離が生じつつある。そこで本研究では、おもちゃの規格基準の改正に資する基礎情報の整理を行った。

食品衛生法における『第３　器具、容器包

装』と同様の考え方に基づき、規格と試験法の分離及び通知試験法の導入等を行うことにより、『第４　おもちゃ』の体系は整理・明確化されるとともに、器具・容器包装との整合性が確保されると考えられる。この点については、主として試験機関から改正を求める意見が多く示された。一方、業界からは明確な反対意見は示されなかったものの、現行規格で特段の問題は認められないという認識が示された。したがって、規格改正の必要性及び方向性については、引き続き関係者間で丁寧な議論及び説明を行う必要があると考えられた。

また、消費者生活用製品安全法においては、新たに乳幼児用玩具を規制対象とし、乳幼児に対する物理的なリスク及び流通構造を含めた包括的な安全規制が導入された。また EU の玩具安全規則では、対象となる化学物質の拡大、規制強化が予定されており、今後の国際動向についても継続的な把握が必要であると考えられた。

市場実態調査として、国内に流通するお面の塗膜 83 検体を対象に、ISO 規格及び ST 基準で対象とされる 8 元素の溶出量を測定した。その結果、溶出が確認された元素は Ba と Pb のみであり、その他の元素はいずれも定量下限未満であった。Ba は 8 検体（検出率：9.6%）から 11～299 mg/kg の範囲で検出され、Pb は 1 検体（検出率：1.2%）から定量下限（10 mg/kg）をわずかに上回る 11 mg/kg で溶出した。これらはいずれも ISO 規格及び ST 基準値（Ba：1,000 mg/kg、Pb：90 mg/kg）を大きく下回っており、現時点で規格適合性の観点から特段の対応を要する状況にはないと考えられた。また、塗膜の材質については、基材の材質にかかわらず大部分が PVC であることが確認された。一方で、少数ではあるがスチレン・ブタジエン系材質（SBS 又は SBR）が用いられている可能性が示唆された。また、一部製品においては表示材質と実際の材質が一致しない事例も確認された。当該製品は ST マークが付されておらず、「玩具ではない」と明記されていたが、市場において表示と異なる材質を有する製品が流通している可能性が示唆された。

次年度は、調査対象とする試料及び対象元素の拡大を図り、さらなる実態把握を進めるとともに、規格基準の見直しの必要性について検討を深化させる予定である。また、本研究で抽出されたその他の課題についても、引き続き検討を行い、最終的に規格改正の要否を含めた総合的な評価を行う。

E. 参考

1) 河村葉子、川崎智恵、峰 幸加、六鹿元雄、棚元憲一：乳幼児用玩具中の有害 8 元素およびその溶出試験、食品衛生学雑誌、47、51-57（2006）
2) 河村葉子、阿部 裕、林 卓冶：乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究、平成 22 年度厚生労働科学研究費補助金　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 総括・分担研究報告書、45-68（2011）

別紙１

ST 基準設定の経緯等

１　ST 基準と ST マーク制度の成り立ち

昭和 42 年の夏に全国でシュノーケルによる死亡事故が複数発生したことを受け、玩具安全が社会的な課題として浮上した。昭和 44 年に通商産業省（現：経済産業省）において各界の専門家からなる玩具安全対策委員会が設置され検討が行われた。その結果、昭和 46 年 4 月に自主規制により安全対策を進めるのが適当であるとする答申がまとめられた。これを受け、昭和 46 年 10 月に、日玩協において ST 基準が策定されるとともに、玩具安全マーク（ST マーク）制度が創設された。

２　ST マーク制度の運用

玩具製造者や玩具取扱事業者が ST マーク制度を利用する場合は、まず日玩協と ST マーク使用許諾契約を締結し、続いて ST マークを付与しようとする玩具について、日玩協が指定する第三者試験機関にて ST 基準でサンプル検査を受検し、合格した玩具に ST マークを表示することができることとされた。合格した製品には、検査合格から 2 年間、ST マークを表示することができる。合格から 2 年経過後も引き続き ST マークを表示する場合は、改めて検査を受け合格しなければならない。このように発売前の製品検査に加え、2 年ごとに再検査を行うという厳密な運用によって、ST マークの信頼性と消費者の安心・安全が担保されている。ST マークは日玩協の登録商標であり、消費者にとって安全な玩具を購入する際の判断の大きな目安となっている。令和 8 年 2 月末現在、日玩協は 303 社と ST マーク使用許諾契約を締結し、年間約 1 万 2 千点の玩具について ST マークの使用を認めている。

３　ST 基準の構成

ST 基準は「14 才未満の子供向けの玩具」を対象としており、第 1 部（機械的及び物理的特性）、第 2 部（可燃性）及び第 3 部（化学的特性）で構成されている。第 1 部と第 2 部は ISO 規格（ISO8124-1:2022 及び ISO8124-2:2023）に準拠し、「適用範囲」、「引用規格」、「用語及び定義」、「要求事項」、「試験方法」及び「表示」を規定している。第 3 部は食品衛生法の規格基準を基礎としており、「要求事項」と「試験方法」を規定している。

一方 ST 基準では電気的安全性は対象としていない。電気的安全性は、電気用品安全法（昭和 36 年法律第 234 号）等の基準による。

４　ST 基準適合検査

ST 基準では、玩具の安全を確保するために遵守すべき検査項目を設定している。

第 1 部の機械的及び物理的特性については、玩具の形状や強度に関する検査を行う。例えば、3 才未満向け玩具については小部品の検査を行い、「3 才未満の子供が誤飲する恐れがある小さな部品」がないことや、「先端が尖っていないか」などを確認している。

第 2 部の可燃性は、子供が頭部につける「かつら」や「お面」、子供が遊びで身に着ける「仮装用衣装」、子供が中に入る「玩具のテント・家」、子供が抱きかかえる「ぬいぐるみ」などについて、燃えやすい材料が使われていないかを検査で調べる。

第 3 部の化学的特性については、玩具の材料に有害な物質が使われていないかを調べる。食品衛生法で規定される規格基準（『第４　おもちゃ』）などを基にして、鉛などの重金属の検査や、塩化ビニル樹脂の可塑剤（フタル酸エステル）の検査などを行う。

５　ST マークの表示

日玩協が指定する検査機関で ST 基準による検査に合格した場合、13 桁の JAN コードを ST

番号として登録し、玩具に ST マークを付けることができる。

偽マークの発生防止は、マークの信頼性を確保する上で大きな課題であるため、日玩協は、HP に「ST 検索サイト」（https://www.toys.or.jp/stken/index.html）を掲載し、そこに ST 番号を入力すると ST 検査の合格情報（商品名、商品問合せ先、合格年月日）が表示され、誰でも ST マークの真偽を確認することができるようになっている。

６　対象年齢の表示

ST マーク制度の特徴として「対象年齢表示」に関する措置がある。ST 基準は対象年齢に応じてその年齢に必要な安全措置を規定しているため、対象年齢の表示は安全に関する重要なメッセージである。そこで、ST マーク制度では、消費者が玩具を購入する前に対象年齢を十分に確認することができるよう、対象年齢の表示箇所を、原則として「包装（パッケージ）の正面右上」に統一するとともに、パッケージの面積に応じて表示するサイズも定めている。

７　ST マークの損害賠償制度

ST マーク付玩具で万一事故が起こった場合に、事業者が被害者に対して必要な賠償等を行えるように ST マーク制度では、事業者が支払う損害賠償に対する補償制度を設けている。具体的には、ST マーク使用許諾契約を締結する事業者に対して、同協会が運営する PL 賠償補償等の共済制度への加入を義務付けている。ST マーク付の玩具が原因で発生した対人事故・対物事故に関して ST マーク契約者が被害者に支払った損害賠償金や訴訟費用に対して補償共済金を支払うものであり、補償額は対人 1 人 1 億円、対物 2 千万円である。

付属書Ⅱ　特別の安全要求事項

第３部　化学的性質

1. 玩具は、玩具が第 5 条第 2 項第 1 段落に規定されたように使用されたときに、玩具を構成している又は玩具が含有している化学物質や混合物の暴露により、人の健康に悪影響を与える危険がないような方法で設計・製造されるものとする。

   玩具は「特定の製品カテゴリー」「特定の化学物質・混合物の制限」に関して適用される連合法を遵守するものとする。玩具又はその部品及び包装で、通常又は予見可能な使用において、食品に接触し、又は、その構成要素が食品に移転することが合理的に予想されるものは、EC 規則 1935/2004（食品接触材規則）を遵守するものとする。

2. 玩具自体が化学物質又は混合物のものは、EC 規則 1272/2008（CLP 規則）（物質および混合物の分類・表示・包装）を遵守するものとする。

3. 玩具は、付録「パートＡ」に規定された化学物質に関する特定の要求事項・条件を、付録「パートＢ」に規定された表示の要求事項を遵守するものとする。

4. 下記のどのカテゴリーについても、「玩具」「玩具の部品」又は「玩具の微細構造的に異なる部分」（区分しうる部分＝塗膜と基材部など）に、EC 規則 1272/2008（CLP 規則）「付属書 VI」第 3 部で分類された形式(form)で化学物質が存在することは禁止する。

   (a) 発がん性・生殖細胞変異性・生殖毒性(ＣＭＲ)のカテゴリー 1Ａ、1Ｂ、又は 2

   (b) 人間の健康の内分泌撹乱物質 カテゴリー 1 又は 2

   (c) 1 回の曝露又は繰返しの曝露での、特定の標的臓器毒性（specific target organ toxicity）カテゴリー 1

   (d) 呼吸器感作性（気道過敏症 respiratory sensitization）　カテゴリー 1

   (e) 皮膚感作性(skin sensitization)　カテゴリー 1Ａ

5.「玩具」「玩具の部品」又は「玩具の微細構造的に異なる部分」における有機フッ素化合物(**PFAS**)の意図的な使用を禁止する。

6.「付録」「パートＤ」に含まれる**ビスフェノール**が、「玩具」「玩具の部品」又は「玩具の微細構造的に異なる部分」に存在することを禁止する。

7. 第 4 項、5 項、6 項に規定する「化学物質・混合物」の意図しない存在は、それが天然成分又は合成成分の不純物に由来するか、又は、製造過程に由来するもの（「良き製造プロセス」（good manufacturing process）において技術的に避けることができないもの）は、それが存在していても、玩具は一般安全要求事項に適合しているものとする。

8. 第 4 項、5 項、6 項に関らず、これらの項によって使用が禁止されている化学物質・混合物は、「付録」の「パートＣ」に記載されていて、かつ、そこに規定されている条件に従う場合は、玩具に使用することができる。

9. 第 4 項から第 8 項は、以下には適用されないものとする。

(a) 「付録」の「パートＡ」で定められた特定の化学物質について設定された条件に適合している素材（それらの化学物質とみなされるもの）

(b) 玩具の中の電池

(c) 玩具が第 5 条第 2 項第 1 段で規定されたように使用される場合で、そこにある化学物質又は混合物に子供が完全に接触（吸入を含む。）することができない、玩具の電子的又は電気的な機能に必要な玩具部品

(d) EC 規則 1907/2006（REACH 規則）の「付属書 XVⅡ」に記載された「物質特有の制限」に（そこに規定された条件に従って）適合している化学物質
（「付録」で、玩具におけるその物質について、より保護的な制限が定められている場合を除く。）（注：Downstream users 関係: Chemical Safety Report）

10. 第 4 項、5 項、6 項に関らず、次の条件全てを満たす場合にのみ、禁止された化学物質及び混合物の玩具における存在が認められる。

(a) 欧州化学品庁(ECHA)によって、子供の脆弱性を特に考慮した、（「特に他の曝露源からの全般的な曝露」「玩具に含まれる様々な化学物質及び混合物の混合曝露による既知の追加的なリスク」を含んだ）暴露の観点から安全と判断されていること。

(b) ECHA による代替物質の分析に基づいて確立しているものとして、玩具での化学物質・混合物の存在についての、（技術的な代替物を含む）適切な代替物質が存在しないこと。

(c) EC 規則 1907/2006（REACH 規則）に基づいて、その化学物質・混合物が消費者用製品への使用が禁止されていないこと。

この項(b)の目的上、評価は、特定された代替物質の安全性に優先を置くとととともに、またその代替物質の技術的な実現可能性及び利用可能性を考慮するものとする。

11. 欧州議会及び理事会 EC 規則 1907/2006（REACH 規則）又は EU 規則 2019/1021（POPs 規則）に基づき定められた **PFAS** の使用の制限又は禁止は、第 5 項に優先するものとする。

12. **化粧玩具**（人形の化粧遊び）などの化粧品は、欧州議会及び理事会 EC 規則 1223/2009 に定められた組成及び表示の要求事項を遵守するものとする。

13. 玩具は、

(a) 欧州議会及び理事会 EU 規則 528/2012（殺生物性製品規則）第 3 条第 1 項(a)に定められた定義に従い、（その玩具が殺生物性製品と見なされる限りにおいて）、**殺生物機能**を持つものでないものとする。

(b) EU 規則 528/2012（殺生物性製品規則）第 3 条第 1 項(a)に規定されているように、一つ以上の殺生物性製品を取り扱うか、又は、意図的に組み込まないものとする。

(b)の上記記述に関らず、屋外に恒久的に置くことを意図した玩具は、一つ以上の殺生物性製品を取り扱うか、又は、意図的に組み込むことができる。

（（それが取り扱われ又は組み込まれた）殺生物性製品に含まれる全ての有効成分が規則 528/2012（殺生物性製品規則）第 9 条第 2 項（「規則・付属書 V の主要グループ 2」又は「付属書 I」に該当する保存料の製品タイプのための条項）によって作成されたリストに含まれている場合、かつ、ここに規定された条件や制約が満たされているか、又は、既存の有効成分について「付属書 V の主要グループ 2」に該当する製品タイプに関する規則 528/2012 第 89 条に基づいて「体系的な審査のための作業計画」において「評価中」である場合）

14. 第 4 項及び第 13 項に関らず、EC 規則 1223/2009（化粧品規則）「付属書 V」にリスト化された**リーブオン化粧品**（洗い流さずに肌や髪に長時間付けておく化粧品）への使用が認められている保存料は、その付属書において設定された条件に従って、玩具に使用することができる。

ただし、「3 才未満の子供」又は「10 才未満の子供」に使うことができないもの、又は、粘膜に塗布される製品や目との接触を避けるべき製品に使うことが認められていないものを除く。

付録　玩具における特定の化学物質・混合物の存在に関する特定の条件

A　特定の限度値の対象となる物質

1．

玩具、玩具の部品、又は玩具の微細構造的に異なる部分からの移動制限値は、下記を越えないものとする。

要素	乾燥した、脆い、粉末状の、又は曲げやすい玩具の材質 mg/kg	液状、粘着性のある玩具の材質 mg/kg	削り取った玩具の材質 mg/kg
アルミニウム	2,250	560	28,130
アンチモン	45	11.3	560
ヒ素	3.8	0.9	47
バリウム	1,500	375	18,750
ホウ素	1,200	300	15,000
カドミウム	1.3	0.3	17
クロム(Ⅲ)	37.5	9.4	460
クロム(VI)	0.02	0.005	0.053
コバルト	10.5	2.6	130
銅	622.5	156	7,700
リード	2.0	0.5	23
マンガン	1,200	300	15,000
水銀	7.5	1.9	94
ニッケル	75	18.8	930
セレン	37.5	9.4	460
ストロンチウム	4,500	1,125	56,000
ブリキ	15,000	3,750	180,000
有機スズ	0.9	0.2	12
亜鉛	3,750	938	46,000

これらの制限値は、接触可能性、機能、体積、質量によって、第5条第2項第1段に規定されるように、使用する際に、吸う、舐める、飲み込む、又は皮膚との長時間の接触によるリスクが明確に排除している「玩具、玩具の部品、又は玩具の微細構造的に異なる部分」には適用されないものとする。

2．　**N-ニトロソアミン及びニトロソ化可能物質は、下記の玩具についてこれらの物質の溶出が下記より大きい場合は、禁止される。**

		N-ニトロソアミン mg/kg	**ニトロソ化可能物質 mg/kg**
(a)	36 ヶ月未満の子供が使用することを意図した玩具であって、「口の中に入れる」ことを意図しているか、又はその可能性のあるもの	0.01	0.1
(b)	36 ヶ月未満の子供が使用することを意図した玩具であって、(a)の対象外のもの	0.05	1
(c)	36 か月以上の子供が使用することを意図した玩具であって、「口の中に入れる」ことを意図したもの	0.05	1
(d)	風船	0.05	1
(e)	フィンガーペイント、スライム、パテ	0.02	1

3．　「玩具」「玩具の部品」又は「玩具の微細構造的に異なる部分」において、以下の制限値を超えないものとする。

物質	**CAS 番号**	**制限値と適用条件**
TCEP	115-96-8	5 mg/kg(含有量制限)
TCPP	13674-84-5	5 mg/kg(含有量制限)
TDCP	13674-87-8	5 mg/kg(含有量制限)
ホルマミド	75-12-7	200 mg/kg 超（含有量のカットオフ値）を含有する泡状玩具の材料の 20 $\mu g/m^3$(放出制限) （放出試験開始から最大 28 日後）
1,2-ベンジソチアゾール-3(2H)-1	2634-33-5	水性玩具の材料の 5mg/kg(含有量制限)
5-クロロ-2-メチル-イソチアゾリン-3(2H)-1	26172-55-4	水性玩具の材料の 0.75mg/kg(含有量制限)

フェノール	108-95-2	高分子材料の 5mg/L(溶出誓言) 保存料として 10mg/kg(含有量制限)
ホルムアルデヒド	50-00-0	高分子（ポリマー）の玩具材料の 1.5mg/l(溶出制限) 木製玩具の材料の 0.062mg/m^3(放出限界) 玩具の繊維材料の 30mg/kg(含有量制限) 玩具の革材料の 30mg/kg(含有量制限) 玩具の紙材料の 30mg/kg(含有量制限) 玩具の水性材料の 10mg/kg(含有量制限)
アニリン	62-53-3	玩具の繊維材料・革材料のクロスカップリング反応（reductive cleavage）後、30mg/kg(含有量制限) フインガーペイントの遊離アニリンとして 10mg/kg(含有量制限) フインガーペイントの、クロスカップリング反応（reductive cleavage）後 30mg/kg(含有量限度)
スチレン	100-42-5	高分子の玩具材料における 0.77mg/L(溶出制限)
ビスフェノール A	80-05-7	0.005 mg/L(溶出制限)
アクリロニトリル	107-13-1	高分子の玩具材料における 0.01 mg/L(溶出制限)
ブタジエン	106-99-0	高分子の玩具材料における 0.07mg/L(溶出制限)
塩化ビニル	75-01-4	高分子の玩具材料における 0.01mg/L(溶出制限)

4．玩具は、「良き製造規範」（good manufacturing practice）の下で技術的に避けられず、かつ 10mg/kg を超えないものを除いて、下記の「香料アレルゲン物質」を含まないものとする。

No	化学物質の名称	一般名称	CAS 番号
(1)	アランルートオイル(Inula helenium L.)		97676-35-2
(2)	アリル・イソチオシアネート		57-06-7
(3)	ベンジルシアン化物		140-29-4

(4)	4-タート-ブチルフェノール		98-54-4
(5)	ケノポディウム・アンブロシオイデス L.(エッセンシャルオイル)	ケノポディウム油	8006-99-3
(6)	シクラメンアルコール		4756-19-8
(7)	ジエチルマレエート		141-05-9
(8)	3,4-ジヒドロクマリン		119-84-6
(9)	2,4-ジヒドロキシ-3-メチルベンザルデヒド		6248-20-0
(10)	3,7-ジメチル-2-オクテン-1-オール(6,7-ジヒドロゲラニオール)		40607-48-5
(11)	4,6-ジメチル-8-テルト-ブチルクマリン		17874-34-9
(12)	ジメチルシトラコネート		617-54-9
(13)	7,11-ジメチル-4,6,10-ドデカトリエン-3-1	プセイドメチルイオノン	26651-96-7
(14)	6,10-ジメチル-3,5,9-ウンデカトリエン-2-1	疑似イオノネ	141-10-6
(15)	ジフェニルアミン		122-39-4
(16)	エチルアクリレート		140-88-5
(17)	イチジクの葉絶対(Ficus carica L.)		68916-52-9
(18)	トランス 2-ヘプテンアル		18829-55-5
(19)	トランス 2-ヘキセンルジエチルアセタール		67746-30-9
(20)	トランス 2-ヘキセナルジメチルアセタル		18318-83-7
(21)	ハイドロアビエチルアルコール		13393-93-6
(22)	4-ベンジロキシフェノール及び 4-エトキシフェノール		103-16-2 622-62-8
(23)	6-ルソプロピル-2-デカヒドロナフタレノール		34131-99-2
(24)	7-メトキシクマリン		531-59-9
(25)	ヒドロキノンメチルエーテル，メキノール	*p*-ヒドロキシアニソル	150-76-5
(26)	4-(4-メトキシフェニル)-3-ブテン-2-1	アニシルリデンアセトン	943-88-4
(27)	1-(4-メトキシフェニル)-1-ペンテン-3-1	アルファ-メチルニシルリデネアセトン	104-27-8
(28)	メチルトランス 2-ブテノート		623-43-8
(29)	6-メチルクマリン		92-48-8

(30)	7-メチルクマリン		2445-83-2
(31)	5-メチル-2,3-ヘキサネジオン	アセチルイソバレリル	13706-86-0
(32)	コスタス根油(Saussurea lappa Clarke)		8023-88-9
(33)	7-エトキシ-4-メチルクマリン		87-05-8
(34)	ヘキサヒドロクマリン		700-82-3
(35)	Myroxylon pereirae (Royle) Klotzsch(ペルーバルサム、原油)の噴出物		8007-00-9
(36)	2-ペンチリデン-シクロヘキサノン		25677-40-1
(37)	3,6,10-トリメチル-3,5,9-ウンデカトリエン-2-1	疑似イソメタルイオノン	1117-41-5
(38)	バーベナ精油(Lippia citriodora Kunth)及び絶対以外の派生物		8024-12-2
(39)	4-tert-ブチル-3-メトキシ-2,6-ジニトロトルエン	マスク・アンブレット	83-66-9
(40)	4-フェニルブット-3-エン-2-1	ベンジリデンアセトン	122-57-6
(41)	2-ベンジリデンヘプタナール	アミルシナマル	122-40-7
(42)	2-ペンチル-3-フェニルプロプ-2-エン-1-オール	アミルシナミルアルコール	101-85-9
(43)	ベンジルアルコール		100-51-6
(44)	ベンジルサリチル酸塩		118-58-1
(45)	シナミルアルコール		104-54-1
(46)	2-プロペナル，3-フェニル-	シナマル	104-55-2
(47)	3,7-ジメチル-2,6-オクタジエンナル	シトラル	5392-40-5
(48)	2H-1-ベンゾピラン-2-1	クマリン	91-64-5
(49)	フェノール，2-メトキシ-4-(2-プロペニル)	ユージノール	97-53-0
(50)	2,6-オクタジエン-1-オール，3,7-ジメチル-，(2E)-	ジェラニオール	106-24-1
(51)	7-ヒドロキシシトロネラル	ヒドロキシシトロネラル	107-75-5
(52)	3-及び 4-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)シクロヘックス-3-エン-1-カルバルデヒド	ヒック	51414-25-6 31906-04-4
(53)	フェノール，2-メトキシ-4-(1-プロペニル)	イソウゲノール	97-54-1
(54)	オークモスエキス	エヴェニア・プル	90028-68-5

		ナストリ抽出物	
(55)	ツリーモスエキス	エヴェニア・フルフラセア抽出物	90028-67-4
(56)	2,6-ジヒドロキシ-4-メチルベンザルデヒド	アトラノール	526-37-4
(57)	3-クロロ-2,6-ジヒドロキシ-4-メチルベンザルデヒド	クロラトラノール	57074-21-2
(58)	メチルオノト-2 イノエイト(メチルヘプチン炭酸塩)	メチル 2-オクチノート	111-12-6
(59)	2-(4-テルト-ブチルベンジル)プロピオナルデヒド	ブチルフェニルメチルプロピオナル	80-54-6

5．

36 か月未満の子供が使用することを目的とした玩具、又は、その他の「子供が口にすることを意図した玩具」は、その玩具における存在が、「良き製造規範」（good manufacturing practice）の下で技術的に避けられず、かつ 10mg/kg を超えないものを除いて、付属書Ⅱ・「付録・B 部」第 1 項に記載された香料アレルゲン物質を含まないものとする。

B　特定の表示要件の対象となる物質

1．　「玩具」又は「その構成部品」において、下記の「香料アレルゲン物質」が濃度 10mg/kg を超える場合、「玩具、貼付のラベル、商品パッケージ又は付帯するリーフレット」及び「「デジタル製品パスポート」」にその物質の名称を記載するものとする。

記載する情報は、一般的な成分名称又は一般的に受け入れられている「術語体系」（nomenclature）の用語を用いて表現するものとする。

No	化学物質の名称	一般名称	CAS 番号
(1)	4-メトキシベンジルアルコール	アニスアルコール	105-13-5
(2)	ベンジルベンゾエート	ベンジルベンゾエート	120-51-4
(3)	2-プロペノ酸，3-フェニル，フェニルメチルエステル	ベンジルシナメート	103-41-3
(4)	3,7-ジメチル-6-オクテン-1-オール;(3R)-3,7-ジメチルロックト-6-エン-1-オール(D-シトロネロール);(3S)-3,7-ジメチルロクト-6-エン-1-オール(L-シトロネロール)	シトロネロール	106-22-9 26489-01-0 1117-61-9 7540-51-4
(5)	2,6,10-ドデカトリエン-1-オール，3,7,11-トリメチル	ファーネソル	4602-84-0
(6)	2-ベンジリド-ネオクタナール	ヘキシルシナマルデヒド	101-86-0
(7)	1-メチル-4-プロピル-1-エン-2-イル-シクロヘキセン;DL-リモネン(ラセミック);ジペンテーン	リモネン	138-86-3 7705-14-8

	(R)-p-メンタ-1,8-ジエン;(リモネン) (S)-p-メンタ-1,8-ジエン;(リモネン)		5989-27-5 5989-54-8
(8)	1,6-オクタジエン-3-オール，3,7-ジメチル	リナルール	78-70-6
(9)	3-メチル-4-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-3-ブテン-2-1	アルファ-イソメタルイオノン	127-51-5
(10)	[3R-(3α,3aβ,7β,8aα)]-1-(2,3,4,7,8,8a-ヘキサヒドロ-3,6,8,8-テトラメチル-1H-3a,7-メタノアズレン-5-イル)エタン-1-1-1	アセチルセドレン	32388-55-9
(11)	ペンチル-2-ヒドロキシベンゾエート	アミルサリチル酸	2050-08-0
(12)	1-メトキシ-4-(1E)-1-プロペン-1-イルベンゼン(トランスアネトール)	アネトーレ	104-46-1 4180-23-8
(13)	ベンザルデヒド	ベンザルデヒド	100-52-7
(14)	ボルナン-2-1;1,7,7-トリメチルバイシクロ[2.2.1]-2-ヘプトアノン	カンプファー	76-22-2 21368-68-3 464-49-3 464-48-2
(15)	2-メチル-5-(プロポジション-1-エン-2-イル)シクロヘックス-2-エン-1-1-1-1;(5R)-2-メチル-5-プロピル-1-エン-2-イルシクロヘックス-2-エン-1-1-1;(5S)-2-メチル-5-プロピル-1-エン-2-イルシクロヘックス-2-エン-1-1-1	カルヴォーネ	99-49-0 6485-40-1 2244-16-8
(16)	(1R,4E,9S)-4,11,11-トリメチル-8-メチレンビシクロ[7.2.0]undec-4-エン	ベータ-カリオフィレン	87-44-5
(17)	1-(2,6,6-トリメチル-シクロヘキサ-1,3-ジエン-1-イル)-2-ブテン-1-1	ローズケトン-4(ダマスコーン)	23696-85-7
(18)	1-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-1	アルファ-ダマスコーン;シス-ローズケトン 1;トランスローズケトン 1	43052-87-5 23726-94-5 24720-09-0
(19)	(Z)-1-(2,6,6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-1-1	シスローズケトン 2(シスベータダマスコーン)	23726-92-3
(20)	(E)-1-(2,6,6-トリメチル-3-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-1	トランスローズケトン 2(トランスベータダマスコーン)	23726-91-2
(21)	1-(2,6,6-トリメチル-3-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-1	ローズケトン 3(デルタ-ダマスコーン)	57378-68-4
(22)	1-(2,6,6-トリメチル-3-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-1	トランスローズケトン 3	71048-82-3
(23)	2-メチル-1-フェニル-2-プロピル酢酸;ジメ	ジメチルフェネチル酢酸	151-05-3

	チルベンジルカルビニル酢酸	(DMBCA)	
(24)	オキサシクロヘプタデカン-2-1	ヘキサデカノラクトン	109-29-5
(25)	1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-4,6,6,7,8,8-ヘキサメチルシクロペンタ-γ-2-ベンゾピラン	ヘキサメチルリンダノピラン	1222-05-5
(26)	3,7-ジメチルオクタ-1,6-ジエン-3-イルアセテート	リナイル酢酸塩	115-95-7
(27)	dl-メントール(メントール・ラセミ)メントール;l-メントール(レボメントール)d-メントール	メントール	1490-04-6 89-78-1 2216-51-5 15356-60-2
(28)	メチル 2-ヒドロキシベンゾエート	メチルサリチル酸塩	119-36-8
(29)	3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテニル)ペント-4-エン-2-オール	トリメチルシクロペンテニルメチルソペンテノール	67801-20-1
(30)	2,6,6-トリメチルビシクロ[3.1.1]ヘプト-2-エン(α-ピネン); 6,6-ジメチル-2-メチレンビシクロ[3.1.1]ヘプタン(ベータピネン)	ピネネ	80-56-8 7785-70-8 127-91-3 18172-67-3
(31)	3-プロピリデン-1(3H)-イソベンゾフラノン	3-プロピリデンエフタリド	17369-59-4
(32)	オ-ヒドロキシベンザルデヒド	サリチルアルデヒド	90-02-8
(33)	5-(2,3-ジメチルトリシクロ[2.2.1.02,6]-ヘプト-3-イル)-2-メチルペント-2-エン-1-オール(アルファ-サンタロール); (1S-(1a,2a(Z),4a))-2-メチル-5-(2-メチル-3-メチレンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-2-ペンテン-1-オール(ベータ-サンタロール)	サンタロール	11031-45-1 115-71-9 77-42-9
(34)	[1R-(1α)]-α-エテニルデカヒドロ-2-ヒドロキシ-α,2,5,5,8a-ペンタメチル-1-ナフタレンプロパノール	スクレオール	515-03-7
(35)	2-(4-メチルシクロヘックス-3-エン-1-イル)プロパン-2-オール; p-メント-1-エン-8-オール(アルファ-テルピノール); 1-メチル-4-(1-メチル-ビニル)シクロヘキサン-1-オール(ベータ-テルピノール); 1-メチル-4-(1-メチルリデン)シクロヘキサン-1-オール(ガンマテルピノール)	テルピネオール	8000-41-7 98-55-5 138-87-4 586-81-2
(36)	p-メンタ-1,4(8)-ジエン	テルピノーレン	586-62-9

(37)	1-(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-2,3,8,8-テトラメチル-2-ナフチル)エタン-1-1-1;1-(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-2,3,5,5-テトラメチル-2-ナフチル)　エタン-1-1-1;1-(1,2,3,5,6,7,8,8a-オクタヒドロ-2,3,8,8-ナフチル)エタン-1-1-1;1-(1,2,3,4,6,7,8,8a-オクタヒドロ 2,3,8,8-テトラメチル-2-ナフチル)エタン-1-1-1	テトラメチルアセチルタヒドロナフタレン	54464-57-2 54464-59-4 68155-66-8 68155-67-9
(38)	3-(2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル)トルエン	トリメチルベンゼネプロパノール	103694-68-4
(39)	4-ヒドロキシ-3-メトキシベンザルデヒド	バニリン	121-33-5
(40)	カナンガ・オドラータ花油と抽出物; イラン・イランの花オイルとエキス	カナンガ・オドラタ花抽出物; カナンガ・オドラータ花オイル	83863-30-3 8006-81-3 68606-83-7 93686-30-7
(41)	セドラス・アトランティカオイルとエキス	セドラス・アトランティカ樹皮エキス;セドラス・アトランティカ・バークオイル;セドラス・アトランティカ・バークウォーター;セドラス・アトランティカ葉エキス;セドラス・アトランティカ・ウッドエキス;セドラス・アトランティカ・ウッドオイル	92201-55-3 8023-85-6
(42)	シナモム・カッシアの葉油		8007-80-5 84961-46-6
(43)	シナモム・ゼイラニカム バークオイル		84649-98-9 8015-91-6
(44)	シトラス・アウランティウム・ドゥルシス花油	シトラス・アウランティウム・ドゥルシス花油	8016-38-4 8028-48-6
(45)	シトラス・アウランティウム・アマラとダルシスピールオイル	シトラス・アウランティウム・アマラピールオイル シトラス・オーランティウム・ドゥルシスピールオイル シトラス・シネンシスピールオイル	68916-04-1 72968-50-4 97766-30-8 8028-48-6 8008-57-9
(46)	シトラス・アウランティウム・アマラ花油	シトラス・アウランティウム・アマラ花油	72968-50-4
(47)	シトラス・アウランティウム・ベルガミアオイル	シトラス・オーランティウム・ベルガミア ピールオイル	89957-91-5 8007-75-8

			68648-33-9 8007-75-8 85049-52-1
(48)	柑橘類ライモンオイル	柑橘類リモナムピールオイル	84929-31-7 8008-56-8
(49)	シンボポゴン・シェナンサスオイル シンボポゴン フレクサスオイル シンボポゴンシトラトゥスオイル	シンボポゴン・シェナンサスオイル;シンボポゴンフレクサスオイル;シンボポゴン・シトラタス葉油	8007-02-1 89998-16-3 91844-92-7
(50)	ユーカリ・グロブルスオイル	ユーカリ・グロブルス・リーフオイル;ユーカリ・グロブルスの葉/枝油	97926-40-4 8000-48-4
(51)	ユージニア・カリオフィルス・オイル	ユージニア・カリオフィラス葉油;ユージニア・カリオフィラス・フラワーオイル;ユージニア・カリオフィルス茎油;ユージニア・カリオフィルス・バッドオイル	8000-34-8 8015-97-2 84961-50-2 84961-50-2 84961-50-2 84961-50-2
(52)	ジャスミナム･グランディフロルム/オフィシナーレオイルとエキス	ジャスミナム・グランディフロラム花抽出物;ジャスミナム・オフィシナーレオイル;ジャスミン・オフィシナル フラワーエキス	84776-64-7 90045-94-6 8022-96-6 8024-43-9 90045-94-6
(53)	ジュニペラス・バージニアナオイル	ジュニペラス・バージニアナ・オイル ジュニペラス・バージニアナ・ウッドオイル	8000-27-9 85085-41-2
(54)	ローラス・ノビリス油	ローラス・ノビリス葉油	8007-48-5 8002-41-3 84603-73-6
(55)	ラバンドゥラ・ハイブリダオイル/エキス;	ラバンドゥラ・ハイブリダオイル ラバンドゥラ・ハイブリダ抽出物;ラバンドゥラ・ハイブリダ花抽出物;	91722-69-9 8022-15-9 93455-96-0 93455-97-1 92623-76-2;
	ラヴァンドゥラ・インターメディアオイル/エキス;	ラバンドゥラ・インターメディア花･葉･茎エキス;ラヴァンドゥラ・インターメディアの花・葉･茎油;ラヴァンドゥラ・インターメディア・オイル;	84776-65-8 8000-28-0 90063-37-9;

	ラバンドゥラ・アングスティフォリアオイル/エキス	ラヴァンドゥラ・アングスティフォリア油;ラバンドゥラ・アンガスティフォリア 花/葉/茎エキス	84776-65-8 8000-28-0 90063-37-9
(56)	メンタ・ピペリータ油		8006-90-4 84082-70-2
(57)	メンタ･スピカタオイル(スペアミントオイル)	メンサ・ビリディス葉油	84696-51-5 8008-79-5
(58)	ナルキッサス･ポエティクス / プセウドナルキッソス / ジョンキッラ / タゼッタ エキッス	ナルシッサス・ポエティクス抽出物 ナルシス・プセウドナルキッサス・フラワー・エキッス ナルキッサス・ジョンキラ・エキッサス・エキッサス・タゼッタ・エキッス	90064-26-9 68917-12-4 90064-27-0 90064-25-8
(59)	ペラルゴニウム・グラベオレンズ油	ペラルゴニウム・グラヴェオレンズ花油	90082-51-2 8000-46-2
(60)	マツムゴ葉油;マツムゴの枝葉エキス;マツムゴの小枝油		90082-72-7
(61)	Pinus pumila 針葉抽出物;Pinus pumila 枝葉エキス;Pinus Pumila 小枝の葉油		97676-05-6
(62)	ポゴステモン・キャブリンオイル		8014-09-03 84238-39-1
(63)	ローザ・ダマスケナ花オイル;ローザ・ダマスケナ花エキス;ローザ・アルバ花オイル;ローザ・アルバ花抽出物;ローザ・カニナ・フラワーオイル;ローザ・センティフォリア・フラワーオイル;ローザ・センティフォリア花抽出物;ローザ・ガリカ花油;ローザ・モスカータ花のオイル;ローザ・ルゴサ・フラワーオイル		8007-01-0 90106-38-0 93334-48-6 84696-47-9 84604-12-6 84604-13-7 92347-25-6
(64)	サンタルム・アルバムオイル		84787-70-2 8006-87-9
(65)	テレピン油ガム(Pinus 属);テレピン油及び精製油;テレピン油，蒸気蒸留(Pinus spp.)	テレピン油	8006-64-2 9005-90-7 8052-14-0

2．「A部」の表第 4 項の「(41)から(51)」「(53)から(55)」に記載された香料、及び、この部の第 1 項の表の「1 から 9」に記載された香料の使用は、下記の条件に従って、「嗅覚ボードゲーム・化粧キット・味覚ゲーム」で（使うことが）許されるものとする。

(a) 香料は、玩具の商品パッケージに明確に表示されており、かつ商品パッケージに付属書Ⅲ・第 11 項に記載された警告を含んでいること。

(b) 該当する場合、製造業者の指示に従って子供が作った製品は EC 規則 1223/2009（化粧品規則）に適合していること。

(c) 該当する場合、香料は食品に関する連合法に適合していること。

これらの「嗅覚ボードゲーム・化粧キット・味覚ゲーム」は 36 ヶ月未満の子供には使用されず、かつ付属書Ⅲ・第 2 項に適合しているものとする。

C 付属書Ⅱ・第Ⅲ部・第 4 項に基づく一般的な禁止の化学物質の許される存在

内容	分類	許される存在
ニッケル	発がん性 カテゴリー2	ステンレス鋼製の玩具や玩具部品での存在 電流を通すことを意図した玩具部品での存在
コバルト	発がん性 カテゴリー１B 生殖細胞変異性 カテゴリー2 生殖毒性 カテゴリー１B	ステンレス鋼製の玩具や部品での、ステンレス鋼に含まれるニッケルの不純物としての存在 玩具の部品には電流を通すための玩具の部品での存在ものがあります。 玩具に使われるネオジム系磁石での存在(その磁石が飲み込んだり吸い込んだりできない場合)

D 玩具で禁止されるビスフェノール

番号	物質の名称	CAS 番号	EC 番号
1	4,4'-(1-メチルプロピリデン)ビスフェノール;ビスフェノール B	77-40-7	201-025-1
2	4,4'-イソプロピリデネジ-o-クレゾル	79-97-0	201-240-0
3	6,6'-ジ-テルト-ブチル-4,4'-ブチルリデネジ-m-クレゾル	85-60-9	201-618-5
4	2,2',6,6'-テトラテルト-ブチル-4,4'-メチレンジフェノール;TBMD	118-82-1	204-279-1
5	4,4'-イソプロピリデネビス[2-アリルフェノール]	1745-89-7	217-121-1

6	4,4'-イソプロピリデネジ-2,6-キシロール	5613-46-7	227-033-5
7	2,2'-[(1-メチルエチリデン)ビス(4,1-フェニレンオキシ)]ビセチルジアセテート	19224-29-4	242-895-2
8	(1-メチルリデン)ビス(4,1-フェニレンオキシ-3,1-プロパネジイル)ビスメサクリレート	27689-12-9	248-607-1
9	4-(4-イソプロポキシフェニルスルフォニル)フェノール	95235-30-6	405-520-5
10	2,2'-ジアリル-4,4'-スルホニルジフェノール;TG-SA	41481-66-7	411-570-9

＜その３＞　洗浄剤の規格基準に関する研究

研究代表者　阿部　　裕　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　六鹿　元雄　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　酒井　信夫　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　藤原　恒司　　国立医薬品食品衛生研究所

A．研究目的

野菜、果物及び飲食器の洗浄を目的とするいわゆる台所用洗浄剤は、昭和 47 年に食品衛生法の対象とされ、その翌年の昭和 48 年には『食品、添加物等の規格基準』（厚生省告示第 370 号、昭和 34 年 12 月 28 日）において『第５　洗浄剤』として規格基準が設定された。これにより、洗浄剤は当該規格基準に基づき適切に製造及び使用されてきた。

しかしながら、その後の社会生活や食生活の変遷に伴い、洗浄剤の使用実態や製品形態は大きく変化している。一方で、現行の規格基準は長期間にわたり大きな改正が行われることが無かったため、現状との乖離が生じている可能性が指摘されている。こうした状況を踏まえ、河村らは平成 19 年度～21 年度の厚生労働科学研究費補助金事業において、洗浄剤の規格基準の見直しに資する検討を行い、規格基準案の作成を行ったものの、改正には至らなかった。

そこで、本研究では、制度的背景及び過去の検討内容を改めて整理するとともに、現在の使用実態及び関連制度の動向を踏まえた上で、洗浄剤の規格基準の改正の必要性を含めた総合的な検討を行うことを目的とした。

B．研究方法

１．改正 WG（洗）における検討

食品衛生法における洗浄剤の規格基準設定の経緯、対象となる洗浄剤の現状及び課題の再整理等については、学術界、業界団体、地方衛生研究所及び国立医薬品食品衛生研究所の学識経験者から構成される規格基準改正ワーキンググループ（改正 WG（洗））において検討を行った。改正 WG（洗）の委員及びオブザーバーは表１に示した。

表１　改正 WG（洗）の委員

所属	氏名
共立女子大学	後藤純子
日本石鹸洗剤工業会（石洗工）	高岡弘光、宮前喜隆
日本石鹸洗剤工業組合（石洗組合）	横溝裕史
日本食品洗浄剤衛生協会（食洗協）	伏見和明
名古屋市衛生研究所	六鹿元雄
国立医薬品食品衛生研究所	阿部 裕、酒井信夫、藤原恒司

２．市販流通品の実態調査

東京都、神奈川県、茨城県及び新潟県内のドラッグストア、スーパーマーケット、コンビニエンスストア、100 円ショップ、ホームセンター、ディスカウントストア及び家電量販店の台所用洗浄剤売り場において販売されている商品を対象とし、製品表示に基づき用途別に分類を行った。分類区分は、「野菜等用：野菜、果物、食器及び調理器具用」、「食器等用：食器及び調理器具（スポンジ、シンク、コンロ回り、ふきん等を含む）」及び「食洗機用：食洗機専用」の 3 区分とし、それぞれの区分の構成割合を算出した。なお、同一商品名であっても色調、香りや機能等が異なる場合は別の製品として取り扱い、容量のみが異なる場合は同一商品として集計した。

３．試験法に関するアンケート調査

３．１　アンケート対象者

本研究課題の研究協力者である登録検査機関 11 機関及び地方衛生研究所 11 機関の計 22 機関を対象とした。

３．２　アンケートの実施

別添 1 に示したアンケートを 2025 年 12 月 2 日に各機関の研究協力者宛にメールで送付した。回答は各研究協力者から研究代表者宛にメールで送付した。回答期限は 2025 年 12 月 15 日とした（回答期間：2 週間）。アンケートの詳細内容は別紙 1 に示した。

C．結果及び考察

１．規格基準の設定の経緯

１．１　食品衛生法における洗浄剤

食品衛生法の第 68 条では、「（食品衛生法）第 6 条並びに第 13 条第 1 項及び第 2 項の規定は、洗浄剤であって野菜若しくは果実又は飲食器の洗浄の用に供されるものについて準用する」と規定されており、いわゆる台所用洗浄剤が食品衛生法の規制対象として位置付けられている。このうち、第 6 条においては、腐敗、変敗したもの等、有毒・有害なものを含有したもの等、病原微生物により汚染されたもの等、不潔、異物の混入などの理由により人の健康を損なうおそれがあるものの販売、製造、輸入等を禁止している。また、第 13 条第 1 項においては、食品衛生基準審議会の意見を聴いた上で、製造、加工、使用方法等に基準、成分に関する規格を定めることができると規定されている。これにより、洗浄剤についても必要に応じて規格基準を設定する制度的枠組みが整備されている。

１．２　洗浄剤の規格基準

洗浄剤の規格基準は『食品、添加物等の規格基準』（厚生省告示第 370 号）の『第５　洗浄剤』に規定されており、『A　洗浄剤の成分規格』及び『B　洗浄剤の使用基準』の二つに分かれている。ただし、『A　洗浄剤の成分規格』は、「もっぱら飲食器の洗浄の用に供されることが目的とされているものを除く。」とされている。なお、「もっぱら飲食器の洗浄の用に供されることが目的とされている洗浄剤」とは、「自動食器洗浄機専用の洗浄剤等」を指すことが、成分規格の設定時に運用上の注意として示されている（昭和 48 年環食第 110 号通知）。この「自動食器洗浄機専用の洗浄剤等」には、自動食洗機専用の洗浄剤の他、飲食器専用の洗浄剤も含まれると整理されている。したがって、『A 洗浄剤の成分規格』は、食洗機用や食器専用を除く主として野菜や果物等の洗浄に供されることが目的とされている洗浄剤に適用される。

『A　洗浄剤の成分規格』には、ヒ素、重金属、メタノールに関する規格値が設定されているほか、酵素や漂白作用を有する成

分、香料及び着色料、生分解度に関する規定が設けられている。香料及び着色料については、化学的合成品を使用する場合には食品衛生施行規則別表第一に掲げるもの（＝指定添加物）のみ認められているが、着色料については例外的にインダントレンブルーRS など 4 品目の使用が認められている。また、生分解度については、85%以上とすることが求められているものの、その試験法は明示されていない。

『B　洗浄剤の使用基準』には、使用時の界面活性剤の濃度、浸漬時間及びすすぎに関する条件（すすぎ方法やすすぎ時間）が規定されている。

１．３　規格基準の設定の経緯

洗浄剤の規格基準が設定された経緯については、平成 19 年度厚生労働科学研究費補助金「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」（主任研究者：河村葉子）の報告書[1)]に詳細に整理されている。下記に当該報告書の内容を基に、規格基準の設定の経緯をまとめた。

戦後間もない昭和 30 年代初頭には、寄生虫卵や残留農薬等による野菜・果物等の汚染、ならびに油脂及び脂肪性食品の使用増加に伴う飲食器類の脂汚れ等が問題となっており、食品衛生の状況は必ずしも良好ではなかった。このような時代背景のもと、野菜、果物及び飲食器を対象とした台所用洗浄剤が普及し、食品に付着した汚れの除去に有効であることから、多くの消費者の支持を受け急速にマーケットを広げた。昭和 31 年には、中性洗剤の使用がこれらの汚れに効果的であることを踏まえ、一般家庭や学校給食、飲食業等における積極的な使用を促進するため厚生省から通知を出して普及を図ることとなり、「野菜類、食器等の合成洗剤による洗浄について」（衛環発第 49 号通知、昭和 31 年 9 月 29 日）が発出された。

このような洗浄剤の普及に伴い、食品衛生上無用及び不要な成分、あるいは有害な成分を規制するための成分規格や基準の整備が求められた。しかし、当時、洗浄剤は食品添加物に該当しないことから、公的な規格基準を設定することができなかった。このため、日本食品衛生協会によって推奨審査基準が制定された（昭和 31 年 8 月 1 日）。当該推奨基準では、野菜、果物及び飲食器洗浄に用いる中性洗剤を対象として、ヒ素、鉛、銅等の有害元素の含有量、有害物質を含有しないこと、メタノール以外のアルコールを使用すること等が規定されており、これが現行の洗浄剤の規格基準の原型と位置付けられる。

その後、界面活性剤に起因する環境問題や毒性に関する懸念が顕在化した。昭和 30 年代中頃には、いわゆる泡公害問題が発生した。特に ABS（分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩）の生分解性の低さに起因する水質汚濁や、下水処理機能への影響が指摘され、昭和 36 年頃にはこれらの問題が新聞等で報道された。また、西ドイツにおいては水質汚染対策として、生分解度 80%以下の洗浄剤の販売が禁止されるなど、国際的にも規制強化の動きが見られた。このような状況を受け、国内では昭和 40 年頃から業界による自主的な対応が進められ、従来の ABS から生分解性に優れる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）への切り替え（いわゆるソフト化）が実施され、これらの対応は昭和 49 年頃までに完了した。

同時期には、東京都衛生研究所の研究者による「ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ塩（DBS）に関する研究」の結果を踏まえ、「石油系合成洗剤は決して無害ではないため使用には十分に注意すべきである」とする見解が新聞等で報道され、消費者の不安が一気に高まることとなった。また、同時期に起きた変死事件の原因が台所用洗浄剤の

誤飲であると報じられたことも重なり、洗浄剤の安全性に対する社会的懸念が一層増大されることとなった。後に当該事例において洗浄剤との因果関係は否定されたものの、この間も報道が続いたことから、洗浄剤に対する危険性の認識が広く浸透した。このような社会的状況の中、昭和 37 年には科学技術庁の特別研究促進調整費によって「中性洗剤特別研究」が行われ、「(中性洗剤は) 洗浄の目的からはなはだしく逸脱しない限り人の健康を害うおそれはない」との結論が示された。しかしながら、昭和 40 年以降も、大臣の「中性洗剤が有毒性である」発言や、「一応無毒となっているが非常に懸念を持っており、再検討の必要性を感じている」との発言があり波紋を呼んだ。さらに、催奇形性や発がん補助作用などを有するといった学術発表が相次ぎ、議論は継続した。これらの経緯を背景として、台所用洗浄剤の安全性に国が積極的に関与すべきとの考え方が強くなり、昭和 47 年の食品衛生法の改正により、台所用洗浄剤が食品衛生法の対象に位置付けられた。これを受けて、翌昭和 48 年に洗浄剤の規格基準が設定された。なお、その後、合成洗剤に催奇形性は認められないことが国レベルで確認された[2)]。

さらに河村らの報告書には、この期間における表示に関する通知や規格基準設定直後の運用状況などについても詳細な記載があるが、本報告書では割愛した。

２．規格基準改正に向けたこれまでの取組

２．１　平成 19 年度～21 年度の研究結果

『第５　洗浄剤』は、昭和 48 年 (1973 年) に設定されて以降、現在まで大幅な改正はなされていない。河村らは平成 19 年（2007 年）度～21 年（2009 年）度の厚生労働科学研究費補助金「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」[1,3,4)]において、規格基準の見直しに向けた体系的な調査、検討を行った。平成 19 年度には、規格基準設定の経緯、JIS 規格との関係、並びに諸外国における洗浄剤の規制状況について調査した。平成 20 年度には、当時流通していた洗浄剤に含有される成分とその安全性情報の収集、重金属含有量の実態調査、過去に実施された使用方法に関する調査結果の比較及び整理、さらに生分解度試験法に関する調査を行っている。平成 21 年度には、野菜、果物及び飲食器への洗浄剤の残留性に関する調査及びそれを踏まえたリスク評価を行った。また、試験法の見直しとして、ヒ素試験については機器分析を用いた分析法の導入、重金属試験については鉛試験への置き換えさらに機器分析を用いる分析法への移行、メタノール試験についてはヘッドスペース-GC 法の適用に関する検討を行った。これら 3 年間の検討結果を踏まえ、規格基準の改正案（平成 21 年度改正案）が提案されており、その内容を表２にまとめた。本改正案の内容は一部において活用されており、平成 24 年(2012 年) 4 月 1 日には、業界団体（日本石鹸洗剤工業会、日本石鹸洗剤工業組合及び日本食品洗浄剤衛生協会）の飲食器用洗浄剤に関する自主基準に反映されているが、食品衛生法の規格基準は改正されていない。

表２　平成 19 年度～21 年度の検討を踏まえた改正案

項目	現行	改正案
ヒ素	（試験法概要）水を蒸発させたのち硝酸及び硫酸により灰化し，ヒ素を水素化して *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸銀と反応させる。三酸化二ヒ素の標準溶液と比較する。（目視で判定）	（試験法概要）水で希釈後オクタデシルシリル化ミニカラムで界面活性成分を除去し、塩酸及びヨウ化カリウムで三価のヒ素へ還元したのち、水素化物発生装置付き AA 又は ICP-AES で測定する。
重金属	・重金属（Pb として） ・（試験法概要）水を蒸発させたのち硝酸及び硫酸により灰化し、重金属試験法に従って判定する。（標準液と目視で比較）	・鉛の規格へ変更 ・（試験法概要）水で希釈し、その液がアルカリ性の場合は酸性にしたのち、アルカリ性以外であればそのままの液を AA 又は ICP-AES で測定する。
メタノール	（試験法概要）希釈した試料に内標を加えて GC-FID で測定する。（カラムにはパックドカラムを用いる）	（試験法概要）試料に内標を加え水で希釈してバイアルに密封し、加温して発生したガスについて GC-FID で測定する。（カラムはキャピラリーカラム）
着色料	食品衛生法施行規則別表第１掲載品＋４種（インダントレンブルーRS、ウールグリーン BS、キノリンイエロー、パテントブルーV）	食品衛生法施行規則別表第１掲載品＋２種（キノリンイエロー、パテントブルーV）
生分解度	85%以上（アニオン系界面活性剤を含むもの）	項目削除（規定なし）

２．２　令和以降の研究結果

令和 2 年（2020 年）度及び 4 年（2022 年）度の厚生労働科学研究費補助金事業（いずれも代表：六鹿元雄）において、メタノール試験法並びにヒ素及び重金属試験法に関する追加検討が行われた。令和 2 年度には、平成 21 年に検討されたメタノール試験法に対して軽微な変更を加えた改良分析法について、複数機関が参加する室間共同試験が実施され、その性能評価が行われた。その結果、当該改良法は規格試験法として適用可能な性能を有することが確認された[5,6]。また、令和 4 年度には、試料をマイクロウエーブ分解装置により前処理した後、ICP-MS、ICP-AES 及び原子吸光分光光度計（AA）により測定する方法について検討が行われた。その結果、水素化物発生装置を用いない AA を除き、ICP-MS 及び ICP-AES を含む方法において良好な分析性能が得られることが示された[7]。

３．規格基準改正の方針の整理

改正 WG（洗）において、平成 21 年度改正案の内容に対して改めて検討を行うとともに、業界団体からの情報提供、市販流通品の実態調査やアンケート調査の結果を踏まえ、規格基準改正に向けた基本方針を整理した。

３．１　洗浄剤を取り巻く現状について

１）洗浄剤の市場状況

家庭における洗浄剤の使用方法は、平成 20 年度の報告書[3]に示された状況から大きな変化は認められない。すなわち、「果物・野菜の洗浄に洗浄剤はほとんど使わない」うえ、食器の洗浄については「スポンジ等に原液を付けて洗う」又は「洗うものにそのままかける」方法が一般的である。この

ような使用実態を背景として、『第５　洗浄剤』の対象となる家庭用製品は、各メーカーにおいて 1 アイテム程度まで減少している。一方で、相手先ブランド製造（Original Equipment Manufacturer、OEM）製品への対応は継続しており、これらは『第５　洗浄剤』の対象となる製品が一定数含まれている。また、業務用においては野菜や果物に使用される場合もあるが、平成 20 年以降、大きな変化は認められていない。以上より、家庭用及び業務用いずれにおいても使用実態に大きな変化はなく、今後市場に大きな変化が生じる可能性は高くないと考えられる。

業界団体の自主推計によれば、洗浄剤の生産量の約 85%が食器専用であり、野菜・果物の洗浄にも使用可能な製品は約 15%とされている。これを踏まえ、東京都を含む複数都県におけるドラグストア、スーパーマーケット、コンビニエンスストア等 84 店舗の洗浄剤売り場を対象に実態調査を実施した。製品は、「野菜等用：野菜、果物、食器及び調理器具用」、「食器等用：食器及び調理器具（スポンジ、シンク、コンロ回り、ふきん等を含む）」及び「食洗機用：食洗機専用」の 3 区分に分類し、各区分の構成割合を算出した。その結果、「野菜等用」が 8%、「食器等用」が 68%、「食洗機用」が 24%であった。なお、同一チェーン店舗間の重複を考慮し、各チェーンにおける複数店舗の結果を平均した上で再集計を行ったが同様の結果が得られた。これらの調査は国内シェアを考慮しない単純なアイテム数の構成比の調査であるが、現在の市場において「A 洗浄剤の成分規格」の対象となる洗浄剤は、全体の約 1 割程度にとどまることが示唆された。

２）洗浄剤の組成情報及び技術開発状況

洗浄剤（食洗機用のものを除く）は、一般に 10～40%程度の界面活性剤を含有しており、家庭用・業務用いずれにおいても、主成分はドデシル硫酸ナトリウム（ラウリル硫酸ナトリウム）やポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩（AES）である。この傾向は前回の研究時から大きな変化は認められない。また、市場状況、長年の使用実績に基づく安全性に対する認識や開発コスト等を踏まえると、積極的な新規技術の投入は限定的と考えられる。特に業務用や OEM 製品においては、基本組成を維持したまま、香料や着色料による差別化が基本的な設計方針となっている。

以上の観点から、家庭用・業務用のいずれにおいても、使用濃度や使用方法に大きな変化が認められず、リスク評価の枠組みに新たな要素を付加する必要性は低いと考えられる。したがって、現時点においては、洗浄剤の組成及び使用実態の観点から、法規制の改正の必要性は特段見当たらないとの見解が示された。

３．２　ヒ素, 重金属及びメタノール試験法の改正について

１）　アンケートの実施

試験法の改正については、登録検査機関及び地方衛生研究所（いわゆる試験所）における実施状況及び試験体制の現状を把握するため、アンケート調査を実施した。

アンケート対象は、本研究の研究協力者である登録検査機関 11 機関及び地方衛生研究所 11 機関の計 22 機関とし、18 機関から回答を得た（回収率 82%）。アンケート内容及びそれらに対する回答の概要を表３にまとめた。

『第５　洗浄剤』の規格試験を通常実施している機関は 3 機関にとどまり、うち 1 機関はスクリーニング目的での実施であった（Q1）。

ヒ素（Q2）及び重金属（Q3）の試験につ

いては、概ね同様の傾向が認められ、通常試験を実施している 2 機関はいずれも現行の試験法により対応していた。一方で、現行法による実施経験はないものの実施可能と回答した機関が多数を占め、実施困難と回答した機関は 5 機関であった。六鹿ら及び片岡らの提案する機器分析法についても、実施経験はないが対応可能とする機関が多かったが、ヒ素試験に関しては六鹿らの方法を実施困難とする回答が比較的多くみられた。ヒ素及び重金属試験法に関する共通意見としては、現行法は試験操作が煩雑であり試験時間を要するとの指摘が多く、既に導入されている原子吸光分析法や ICP-AES 等の機器分析法であれば対応可能であるといった意見が多く示された。

メタノール試験（Q4）については、通常試験を実施している 2 機関はいずれも現行法により対応していたが、それ以外の機関では実施困難とする回答が多くみられた。その主な理由として、パックドカラムを用いた分析を実施していない、あるいはパックドカラム自体を保有していないという意見が多かった。パックドカラムは現状特注での購入のみという場合が多く、その他の公的試験法においてもキャピラリーカラムへの移行が進んでいる状況にある。一方で、ヘッドスペース-GC とキャピラリーカラムを組み合わせた阿部らの方法については、多くの機関が実施可能と回答しており、これは令和 2 年度に実施された室間共同試験の影響によるものと考えられた。

また、食品用器具、容器包装の規格基準である『第３　器具又は容器包装』及び乳幼児用おもちゃの規格基準である『第４　おもちゃ』においては、いずれも「規定の方法に代わる方法で、それが規定の方法以上の精度のある場合は、その方法を用いることができる。ただし、その結果について疑いのある場合は、規定の方法で最終の判定を行う。」と、同等以上の精度を有する試験方法を許容する記載がある。さらに、器具・容器包装においては、通知試験法により、具体的な性能要件及び評価方法が示されている。これに対し、『第５　洗浄剤』の規格試験においては、同等以上の性能を有する代替試験法の使用を認める規定がない。この点については、ヒ素、重金属及びメタノール試験に関しても同様の柔軟な運用を認めてほしいという意見が、多くの試験所から示された（Q5）。

表３　アンケート結果

Q1. 食品、添加物等の規格基準（厚生省告示第 370 号）の第 5 洗浄剤のうち、以下の試験を実施していますか？

回答	はい	いいえ
① ヒ素	3	15
② 重金属	3	15
③ メタノール	3	15
④ 液性	2	16

Q2. ヒ素の試験について伺います。Q1 で「いいえ」と答えた方もお答えください。

選択肢[*1]	実施している	実施していないが実施はできる		実施できない	
① 現行の試験法で、	2	11		5	
② 六鹿らの試験法で、	0	8		10	
③ 片岡らの試験法で、	1[*2]	11		6	
④ ①～③ 以外の試験法を実施している。		はい	0	いいえ	18

自由記載

- 原子吸光光度法であれば、実施は可能
- ICP-MS であれば、実施は可能
- 「実施はしていないが実施はできる」としているが、正確には「実施したことがないため、検討が必要であるが、設備面では実施できる」ということになる
- 試験法操作が煩雑であり長時間を要する。
- 当該試験に必要な装置・器具および試薬等を保有していない
- 器具やカラムなどが不足しているが、購入すれば技術的や機器的に可能
- ヒ素と重金属の前処理（酸分解）がケルダール分解となっているためできるだけそれらを使用しない簡便な前処理方法を希望

[*1] 六鹿らの試験法：平成 21 年度報告書 [4]、片岡らの試験法：令和 4 年度報告書 [7]

[*2] スクリーニング検査として実施

Q3. 重金属の試験について伺います。Q1 で「いいえ」と答えた方もお答えください。

選択肢[*1]	実施している	実施していないが実施はできる		実施できない	
① 現行の試験法で、	2	12		4	
② 六鹿らの試験法で、	0	10		8	
③ 片岡らの試験法で、	0	13		5	
④ ①～③ 以外の試験法を実施している。		はい	1[*2]	いいえ	17

自由記載

（ヒ素とほぼ同様のため省略）

[*1] 六鹿らの試験法：平成 21 年度報告書 [4]、片岡らの試験法：令和 4 年度報告書 [7]

[*2] スクリーニング検査として実施

Q4. メタノールの試験について伺います。Q1 で「いいえ」と答えた方もお答えください。

選択肢[*1]	実施している	実施していないが実施はできる		実施できない	
① 現行の試験法で、	2	5		11	
② 阿部らの試験法で、	0	13		5	
③ ①、② 以外の試験法を実施している。		はい	1[*2]	いいえ	17

自由記載

・パックドカラムを使用した分析を行っていない、またはできない（複数）

・パックドカラムを使用した分析を行っていない。ヘッドスペースサンプラ付きの GC-FID が無いため、現実的ではない。

・「実施はしていないが実施はできる」としているが、正確には「実施したことがないため、検討が必要であるが、設備面では実施できる」ということになる

・キャリラリーカラムの HS-GCMS なら対応可能

・パックドカラムを保持していない

・当該試験に必要な装置・器具および試薬等を保有していない

・器具やカラムなどが不足しているが、購入すれば技術的や機器的に可能

[*1] 阿部らの試験法：令和 2 年度報告書等 [5,6)]

[*2] スクリーニング検査として実施

Q5. ヒ素、重金属（鉛）、メタノールの試験について同等以上の試験法が使えることを認めてほしい。

はい	いいえ	回答無
15	2	1

自由記載

・強く希望する（複数）

・共同試験で同等以上の評価をする際は是非参加したい。

2）　業界団体の見解

試験法の改正に対する業界団体の見解を以下に整理した。

①現状の試験の実施状況について（主にメタノール試験）

・全てに当てはまるかどうかは不明であるが、洗浄剤の製造を長くやっているところは試験を行うための設備を持っていると考えられる。実施方法は社内規格としてワンランク厳しいものを設定し、それに対して自社での試験を実施していると考えられる。
・昔からパックドカラムは破損しない限りは再生できるので、昔から持っているところはそれを使用していると考えられる。ただし、キャピラリーカラムで試験可能であることを確認している企業はそれで実施している可能性もある。
・毎ロット単位での試験は行っていないかもしれないが、昔の試験成績書を根拠とすることはない。
・メタノール試験を実施するのであれば試験所へ依頼する。現状では原料販売者にメタノールが入っていないことを保証してもらっている。原料販売者におけるメタノールが入っていないことの担保方法までは把握していないが、時代に即した形で対応していると思われる。
・実際にメタノール試験を実施しているかどうかまでは把握していないが、何らかの形で規格適合性を担保している。

②改正に対する見解

・いずれの試験法においても、試験法変更に伴う外部委託先の探索の手間やコスト増等による負担が懸念され、また、自社で新しい試験法を導入する場合高額な装置が必要となり対応は難しい。ただし、現行の試験法の継続が可能ということであれば問題はない。
・鉛試験を重金属試験に変更することで、Cd、Cu、Ni 等の高濃度混入を見逃すおそれがないか懸念される。

3）　改正の方針

ヒ素、重金属（鉛）及びメタノール試験法の改正について、試験所及び業界団体の意見を踏まえ、現行試験法を維持しつつ、各事業所及び試験所の判断により他の試験法を選択可能とする運用が適当であると考えられた。したがって、同等以上の性能を有する試験法の使用を認めるとともに、参考となる試験法を通知として提示する方針とすることとした。ただし、ヒ素及び重金属（鉛）試験は目視により適否を判定する官能試験であることから、同等以上の性能を有する試験法の範囲を明確に示すことが困難である。このため、当面はメタノール試験法の改正を優先し、段階的に対応を進めることが適当であると考えられた。また、重金属試験を鉛試験への置き換える場合には、Cd や Cu 等の他の元素の含有状況を十分に把握できない可能性があるとの懸念が示された。この点については、引き続きこれら元素の含有実態に関する調査を継続し、必要に応じて見直しを検討することが重要である。

3．3　2種類の着色料の削除について

1）　着色料の規格設定の経緯

洗浄剤における着色料の規格設定の経緯については、昭和 48 年 7 月に発行された「食品衛生研究」[8]において、当時の規格基準改正の要点が整理されている。同文献には、「着色料は食品添加物として指定されているものおよび FAO/WHO 食品添加物専門家委員会（JECFA）で食品添加物として安全性を認められているもの以外使用を認めないとしたこと」との方針が示されている。

また、「インダントレンブルーRS 以下 4 種

類の色素は現在 EEC 諸国を中心に食品に用いられているもので、その ADI は次の通りである。

インダントレンブルーRS 1 mg/kg/day
キノリンイエロー 1 mg/kg/day
ウールグリーン BS 5 mg/kg/day
パテントブルーV 1 mg/kg/day

（FAO/WHO 食品添加物専門家委員会報告より）」

との記載がみられる。

以上の記載から、当時の規格設定においては、食品衛生法施行規則別表第一に収載された指定添加物としての着色料に加え、国際的に一定の安全性評価がなされていた上記 4 種類の化学的合成品たる着色料に限り使用が認められたものと考えられた。

２） 着色料 2 種類の規格削除の理由

平成 21 年度の厚生労働科学研究費補助金事業において、インダントレンブルーRS 及びウールグリーン BS については、JECFA が定める食品添加物規格に収載されていないことに加え、安全性に関するデータが入手できないことから、安全性の担保が不十分であると判断され、これら 2 種類の着色料は規格から削除することが望ましいとされた。本研究においても改めて JECFA の最新規格を確認したが、これら 2 種類の着色料の収載は確認できず、平成 21 年の評価結果を支持するものであった。

３） 業界団体の意見

当該 2 種類の着色料については、業界団体において現時点で使用実績は確認されておらず、規格から削除する反対意見は示されなかった。

４） 改正の方針

インダントレンブルーRS 及びウールグリーン BS については、これらの使用を認めた根拠とされる JECFA の食品添加物規格への収載が確認されなかったことに加え、繊維用途等に用いられる一般染料であり、食品関連用途である洗浄剤への使用は適切ではないと考えられる。また、本研究課題の研究協力者である業界団体において、当該 2 種類の着色料の使用実態は確認されておらず、削除に対して特段の異議は示されなかった（賛否いずれの意見もなし）。以上を踏まえ、規格基準において使用可能な着色料の範囲から、当該 2 種類を削除することを基本方針とすることが適当と判断された。ただし、業界団体に所属していない事業者における使用状況については必ずしも把握されていないことから、規格改正に当たっては、関係事業者に対する周知及び移行措置等について、丁寧なアプローチが必要であると考えられた。

３．４ 生分解度の削除について

１） 生分解度の規格設定の経緯

生分解度に関する規格設定の経緯については、既往の報告書や関連文献等を調査したが、明確な一次根拠は確認できなかった。しかし、昭和 48 年の規格基準設定は、昭和 47 年に制定された JIS 規格を参考していたことが知られており、当該 JIS 規格における生分解度 85%の基準を引用したと推察される。当時は、界面活性剤による水質汚染や泡公害が社会問題化していたため、生分解性の低い界面活性剤による環境負荷が懸念されていた。このような背景から、生分解度に関する規定が設けられていたものと考えられた。

２） 生分解度の規格削除の理由

平成 20 年度及び平成 21 年度の厚生労働科学研究費補助金事業において整理された内容を基に、生分解度規格の削除理由を以下のとおり整理した。

① 食品衛生法では飲食物に関連する安全性の確保が目的であるのに対し、生分解度は環境中での分解性を示す指標であり、環境汚染防止の観点に基づく規定である。このため、食品衛生法における規格項目としてなじまない。

② 現在、洗浄剤に使用される界面活性剤は高い生分解性を有するものが主流であり、かつて問題となった低生分解性の界面活性剤は使用されていない。また、新しい界面活性剤が開発された場合には「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」により生分解性を含む環境影響評価が実施されるため、食品衛生法で重複して規制する必要はない。

③ JIS K3370 において、台所用洗浄剤の生分解度は 90%以上とするより厳しい規格が設定されており、食品衛生法における規格が無くても、製品の生分解性の水準は維持される。

④ 生分解度試験は、活性汚泥を用いた長期間の培養を必要とする環境試験であり、食品衛生試験を担う検査機関において実施することは技術的・運用的に困難である。

⑤ 現行規格においては生分解度の基準値が設定されているものの、試験法が示されていないため、実質的には長期間にわたり規制として機能していなかったと考えられる。その間、特段の問題は生じていない。

以上の理由から、洗浄剤の規格基準における生分解度の規定は削除することが適当であると判断され、規格削除が提案された。

3） 台所用洗浄剤の JIS 規格の改正

台所用合成洗剤の JIS 規格は 2019 年に改正され JIS K3370:1994（旧規格）から JIS K3370:2019（現行規格）に置き換えられた。主な改正点は生分解度の試験方法であり、改正の理由は以下の通りである。これまでの生分解度の試験では、界面活性剤の分子の一部が分解されてその物質がもつ性質を失うまでの分解を評価する、いわゆる一次生分解性を評価しているものであったが、一次分解による生成物、例えばノニルフェノール等、の環境残留が懸念された。一方、各国の主要な化学物質規制における生分解性の評価において、国際的合意に基づいた OECD Test Guideline（TG）の試験方法が採用されており、その判断基準は化合物の究極的生分解性（分子が二酸化炭素、水などまで分解）が主流となっている。このように台所用洗浄剤の品質にも要求される生分解度の評価を含め、さらに環境負荷低減を目指しつつ国際的な取り組みを考慮して改正されることとなった。

表 4 に旧規格から現行規格への改正点を中心に比較した。生分解度の試験方法は JIS K3363:1990 の一次生分解性の評価から究極的生分解性である OECD TG301（A～F）又は 302（A～C）のいずれかで評価を行うこととされ、判定基準もそれに合わせて変更された。なお、試験方法については次項において説明する。試験対象の試料及び評価対象物質は旧規格ではいわゆる製品を試料として評価されていた。一方現行規格では、アニオン系活性剤、非イオン系界面活性剤等の個別の界面活性剤原料が対象となり、それぞれ個別に評価することとなった。また評価対象が個別の化学物質であるため、これまでに蓄積された既存データ（ただし、OECD データベース等の信頼性の高いものに限る）を引用することが可能となり、より合理的かつ効率的なものとなった。

表４　JIS K3370:1994 と JIS K3370:2019 の改正点の比較

項目	JIS K3370:1994	JIS K3370:2019
生分解度試験方法	JIS K3363:1990	OECD TG301(A～F)、TG302(A～C)のいずれか
試験試料	製品	界面活性剤原料
評価対象物質	製品組成物中のアニオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤であり、製品を試験試料とする	製品に配合される界面活性剤各成分（アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤）を個別に評価する
判定基準	アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤の評価結果が 90 %以上（一次的生分解性）	製品に配合する界面活性剤各成分（アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤）の評価結果が、指定された試験方法のいずれかにおいて、各試験方法に定められた基準を満たす結果となること（究極的生分解性）
既存データの活用	製品ごとに実施する必要があるため、不可	信頼性の高い評価結果（OECD データベース等）に報告されているデータの引用が可能

４） JIS 規格における生分解度の試験方法

『第５　洗浄剤』における生分解度の試験方法は現在も示されていないが、その規格は「洗浄剤であつてアニオン系界面活性剤を含むものにあつては、その生分解度は85%以上でなければならない。」とされている。規格設定の背景を考慮すると「生分解度85%以上」とはJIS K3370:1994（旧規格）における試験法であるJIS K3363:1990（合成洗剤の生分解度試験方法）にしたがって試験をして得られた結果から判定するものと推測される。本法では、主に家庭排水を処理している活性汚泥方式下水処理場からの返送汚泥を活性汚泥とし、これを試料となる洗浄剤を含む基礎培地に加えて培養し、残存する界面活性剤の量又は泡の量で判定するものであり、食品衛生試験を実施している試験所では実施が困難な方法である。

一方JIS K3370:2019（現行規格）では、前項で記載した通り、OECD TG301 A～F 及びTG302 A～C の複数の試験方法の中から選択して実施し、いずれかに適合することを確認することとなった。なお、それぞれ適用可能な界面活性剤のタイプが異なっており、適切なものから選択する。また、OECD TG301 A～F は対象の界面活性剤が好気条件の水環境において微生物によって速やかに分解されるかどうか（易生分解性）を評価することを目的としているが、TG302 A～Cは対象の界面活性剤が水環境において生分解されるかどうか（本質的分解性）の評価を目的としている点で異なる。どちらかと言えば TG301 A～F の方が厳格であると言える。いずれの場合も、水溶性又は水中で分散する有機化合物に適用可能であるが、揮発性、難溶性、吸着性のある物質には適さない場合がある。また、微生物に対して毒性を示す可能性がある物質にも注意が必要である。OECD TG の試験の概要及び判定基準を表５に、揮発性のある物質等への適用性を整理したものを表６に示した。

５）　改正の方針

規格基準では生分解度の試験法についてはこれまでも示されていなかったが、参考規格であった JIS K3363:1990 が JIS K3363:2019 に改正され、生分解度は一次生分解性から究極的生分解性の評価へ変わった。これにより、試験対象が洗浄剤製品から製品の原材料である個別の化学物質へと変わり、またその試験法及び判断基準も大きく変わった。つまり、規格基準で示されている「洗浄剤の生分解度 85%以上」を確認すること自体が困難な状態になったと言える。また、今後も使用実績のある界面活性剤が継続して使用されること、それらの生分解度に関する情報や文献は十分に蓄積されていることを考慮すると、これ以上新しい懸念が生じるとは考えにくい。さらには、生分解度が対象となるのは野菜・果物用のみであるが、野菜・果物用と食洗機・食器専用とでは使用される界面活性剤の種類や量に相違はないことから、規格削除の影響は小さいうえ、野菜・果物用にのみ規格を設定する理由はないと考えられた。これらに加えて、これまでに指摘されていた、食品衛生とは関係のないものであること等を踏まえ、削除することが妥当であろうと結論付けられた。ただし、古い規格基準であり改正の影響が他の分野に波及する可能性もあることからその点に配慮しながら進めるべきと考えられた。

表６　OECD TG 301A～F 及び 302A～C の概要及び判定基準

項目	試験の概略	判定基準
301A ： DOC Die-Away（溶存有機炭素除去試験）	既知濃度の対象化合物を、活性汚泥を含む溶液を添加し、好気条件下で一定期間培養する。一定間隔でサンプルを採取し、溶存有機炭素量（DOC）を測定する。対象化合物が生分解されると DOC 濃度は減少することため、減少率に基づき分解度を算出する。	DOC 除去率 : 70%以上（28 日以内） ただし、10%除去後 10 日以内に達成されること（10-d window）
301B : CO_2 Evolution Test（二酸化炭素発生試験）	既知濃度の対象化合物を無機培地、活性汚泥等の接種源を含む溶液中で、好気条件下で一定期間培養する。一定間隔でサンプルを採取し生成した CO_2 を定量する。CO_2 は吸収液に捕集され、滴定により定量される。対象化合物からの理論的な最大 CO_2 発生量（$ThCO_2$）に対する割合として分解度を算出する。	CO_2 発生率：60%以上（28 日以内） ただし、10%除去後 10 日以内に達成されること（10-d window）
301C : Modified MITI Test (I)（改良 MITI 試験(I)）	既知濃度の対象化合物を、活性汚泥を含む溶液に添加し、一定期間閉鎖系で培養する。この間酸素消費量（BOD）を連続的に測定する。対象化合物からの理論的な酸素要求量（ThOD）に対する割合として分解度を算出する。	分解度：60%以上（28 日以内）
301D : Cosed Bottole Test（閉鎖ボトル試験）	既知濃度の対象化合物を無機培地と低濃度の接種源に混合し空気を含まない密封容器（閉鎖ボトル）内で一定期間培養する。一定間隔でサンプルを採取し、溶存酸素量（DOC）を測定する。対象化合物からの理論的な酸素要求量（ThOD）に対する割合として分解度を算出する。	分解度：60%以上（28 日以内） ただし、10%除去後 10 日以内に達成されること（10-d window）（適用例外有）
301E ： Modified OECD Screening Test（改良 OECD スクリーニング試験）	既知濃度の対象化合物を無機培地、活性汚泥等の接種源を含む溶液中で一定期間培養する。一定間隔でサンプルを採取し、残存有機炭素量（DOC）を測定する。初期 DOC 濃度と残存 DOC 濃度の差に対する初期 DOC 濃度の割合から分解度を算出する。	DOC 除去率 : 70%以上（28 日以内） ただし、10%除去後 10 日以内に達成されること（10-d window）
301F ： Manometric Respirometry Test（マノメトリック呼吸計試験）	既知濃度の対象化合物を無機培地、活性汚泥等の接種源を含む溶液に添加し密封し、一定期間培養する。この間、分解によって生成した酸素消費量を圧力変化として継続的に測定する。対象化合物から消費された酸素量に対する理論的な酸素要求量（ThOD）から分解度を算出する。	分解度：60%以上（28 日以内） ただし、ただし、10%除去後 10 日以内に達成されること（10-d window）

302A : Inherent Biodegradability: Modified SCAS Test（固有生分解性：改良半連続活性汚泥試験）	対象化合物を含む試験溶液を活性汚泥と反応槽内で混ぜ合わせ、一日一回上澄みを除去して新しい試験溶液を加える。この作業を数週間繰り返し、微生物が対象化合物に対する適応及び分解能力を十分なものとする。定期的に上澄み液中の溶存有機炭素量（DOC）を測定し、供給した試験溶液中の DOC 量から除去率を算出する。	DOC 除去率：70%以上（最低 12 週間）
302B : Zahn-Wellens/EMPA Test（ツァーン・ウェレンス/スイス連邦材料科学研究所試験）	既知濃度の対象化合物を無機培地及び活性汚泥を接種源として含む溶液を調製一定期間培養する。定期的にサンプルを採取し、残存有機炭素量（DOC）を測定し、初期 DOC 量との差から除去率を算出する。	DOC 除去率：70%以上（28 日以内）
302C：Modified MITI Test (II)（改良 MITI 試験(II)）	操作方法は 301C と同様であるが、試験濃度や汚泥量などの試験条件が異なる。	分解度：60%以上（28 日以内）

表 7　各試験法における適用性の比較

試験法	揮発性	難溶性	吸着性
301A	×	×	×
301B	×	△（分散・担体使用）	○
301C	○	△（分散必要）	○
301D	○	×	○
301E	×	×	×
301F	○	△（分散が必要）	○
302A	×	×（DOC を前提）	×
302B	×	△（分散が必要）	△（補正が必要）
302C	○	△（条件付き可）	○

D. 結論

洗浄剤の規格基準は、昭和 48 年の設定以降、実質的な改正が行われていない。一方で、社会環境の変化に伴い使用実態は大幅に変わっており、現行規格との間に乖離が生じている。このため、本研究では、平成 19 年度～21 年度の研究成果及び現状の実態を踏まえ、洗浄剤の規格基準の改正に資する基礎情報の整理として、主に試験法の改正、使用可能な着色料の削除及び生分解度規格の削除について検討した。

試験法については、ヒ素、重金属及びメタノールを対象として検討した。その結果、メタノール試験については、現行法を維持しつつ、同等以上の試験法の使用を可能とし、併せて参考試験法を通知により提示する方針とすることが適当とされた。一方、ヒ素及び重金属試験については、目視を前提とした試験体系であることから、同等以上の試験法の範囲を明確に示すことが困難であり、引き続きの検討課題とされた。また、重金属試験を鉛試験へ変更する場合には、Cd や Cu 等の他元素の把握が困難となる可能性があることから、これら元素の含有実態に関する継続的な調査が必要であると考えられた。

着色料については、インダントレンブルーRS 及びウールグリーン BS について、使用を認めた根拠である JECFA の食品添加物規格への収載が確認できなかったことから、規格基準から削除することが適当とされた。ただし、削除に際しては、関係事業者への情報の到達性に配慮し、広範かつ確実な周知及び移行対応を行う必要がある。

生分解度については、食品衛生法の目的との整合性が低い環境指標であることが改めて確認された。加えて、参考試験法となる JIS 規格の試験法が大幅に改訂されていることから、現行規格に基づく判定が困難となっている。一方で、現在使用されている界面活性剤は高い生分解性を有し、長年の使用実績及び知見の蓄積があることから、規格削除による新たな懸念は生じないと考えられた。また、規格の適用対象となる製品の市場割合も限定的であることから、削除による影響は小さいと考えられた。以上を踏まえ、生分解度規格は削除する方針が適当とされた。ただし、歴史的に長期間維持されてきた規格基準であることから、他分野への波及影響にも配慮しつつ慎重に進める必要がある。

以上の検討結果を踏まえ、次年度においては、規格基準の見直しの必要性及び具体的な改正内容について、関係者間での議論を深化させる予定である。

E. 参考文献

1) 河村葉子、神田豊輝：洗浄剤の規格基準に関する研究、平成 19 年度厚生労働科学研究費補助金　食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究 総括・分担研究報告書、107-148（2008）
2) 厚生省環境衛生局食品化学課：洗剤の毒性とその評価（1983）
3) 河村葉子、石井茂雄：洗浄剤の規格基準に関する研究、平成 20 年度厚生労働科学研究費補助金　食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究 総括・分担研究報告書、103-178（2009）
4) 河村葉子、石井茂雄：洗浄剤の規格基準に関する研究、平成 21 年度厚生労働科学研究費補助金　食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究 総括・分担研究報告書、133-178（2010）
5) 阿部 裕、山口未来、片岡洋平、六鹿元雄：洗浄剤におけるメタノール分析法の室間共同実験、令和 2 年度厚生労働科学研究 食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究　総括・分担研究報告書、35-55（2021）
6) 阿部 裕、阿部智之、大野浩之、大橋公泰、

尾崎麻子、風間貴充、片岡洋平、鈴木公美、永井慎一郎、花澤耕太郎、早川雅人、平林直之、山口未来、渡辺一成、六鹿元雄、佐藤恭子：台所用洗浄剤中のメタノール改良分析法の室間共同実験、食品衛生学雑誌、63、97-103（2022）
7) 片岡洋平、近藤 翠、阿部 裕、六鹿元雄：洗浄剤中のヒ素試験法及び重金属試験法の改良、令和 4 年度厚生労働科学研究 食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究　総括・分担研究報告書、89-110（2023）
8) 厚生省環境衛生局食品化学課：食品添加物等の規格基準の一部改正について、食品衛生研究、23、41-64（1973）

別紙１

洗浄剤の公定法の実施に関するアンケート

【目的】

洗浄剤の公定法の今後のあり方を検討するため、登録検査機関及び地方衛生研究所を対象に洗浄剤の公定法の実施状況や実行可能性等の調査を実施する。

【アンケートの対象者】

食品衛生基準科学研究「食品用器具・容器包装等の食品衛生に係る安全性確保の推進に資する研究」の協力研究者（別紙）

【アンケート内容】 **以下にご回答ください。**

Q0. ① 回答者所属：
② 回答者氏名：

Q1. 食品、添加物等の規格基準（厚生省告示第 370 号）の第 5 洗浄剤のうち、以下の試験を実施していますか？

① ヒ素　□はい　□いいえ
② 重金属　□はい　□いいえ
③ メタノール　□はい　□いいえ
④ 液性　□はい　□いいえ

Q2. ヒ素の試験について伺います。Q1 で「いいえ」と答えた方もお答えください。

① 現行の試験法で、
□実施している　□実施はしていないが実施はできる　□実施できない
（「実施できない」の場合はその理由を自由記載欄にご記入ください）

② 六鹿らの試験法[1)]で、
□実施している　□実施はしていないが実施はできる　□実施できない

③ 片岡らの試験法[2)]で、
□実施している　□実施はしていないが実施はできる　□実施できない

④ ①～③ 以外の試験法を実施している。
□はい　□いいえ
（「はい」の場合は具体的な方法を自由記載欄にご記入ください）

Q3. 重金属の試験について伺います。Q1 で「いいえ」と答えた方もお答えください。

① 現行の試験法で、

□実施している　　□実施はしていないが実施はできる　　□実施できない

（「実施できない」の場合はその理由を自由記載欄にご記入ください）

② 六鹿らの試験法[1)]で（鉛として）、

□実施している　　□実施はしていないが実施はできる　　□実施できない

③ 片岡らの試験法[2)]で（鉛として）、

□実施している　　□実施はしていないが実施はできる　　□実施できない

④ ①～③ 以外の試験法を実施している。

□はい　　□いいえ

（「はい」の場合は具体的な方法を自由記載欄にご記入ください）

Q4. メタノールの試験について伺います。Q1 で「いいえ」と答えた方もお答えください。

① 現行の試験法で、

□実施している　　□実施はしていないが実施はできる　　□実施できない

（「実施できない」の場合はその理由を自由記載欄にご記入ください）

② 阿部らの試験法[3)]で、

□実施している　　□実施はしていないが実施はできる　　□実施できない

③ ①、② 以外の試験法を実施している。

□はい　　□いいえ

（「はい」の場合は具体的な方法を自由記載欄にご記入ください）

Q5. ヒ素、重金属（鉛）、メタノールの試験について同等以上の試験法が使えることを認めてほしい。

□はい　　□いいえ

☆注意☆

チェックボックスは 1 回クリックするとチェックが付いたり外れたりしますので、ご注意ください。念のため最後にご自身の回答をご確認ください。

【自由記載欄】

【その他】

・本アンケート結果は「洗浄剤の規格基準に関する検討」の報告書において共有・公開する予定ですが、個別の試験所名等は明示しません。また、洗浄剤の業界団体（日本食品洗浄剤衛生協会、日本石鹸洗剤工業組合及び日本石鹸洗剤工業会）と共有する予定ですが、同様に個別の試験所名等は記載しません。
・本アンケート結果を踏まえた試験法の改正を約束するものではありません。

【参考文献】

1）六鹿ら、洗浄剤中のヒ素試験法および鉛試験法、日本食品化学学会誌、19、88-93（2012）（https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjfcs/19/2/19_KJ00008157723/_pdf）
2）片岡ら、洗浄剤中のヒ素試験法及び重金属試験法の改良、令和４年度厚生労働科学研究費補助金、食品の安全確保推進研究事業、食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究、総括・分担研究報告書（2023）（https://mhlw-grants.niph.go.jp/system/files/report_pdf/%E2%91%AC%E3%80%90R4%E5%8E%9A%E5%8A%B4%E7%A7%91%E7%A0%94%E3%80%91%20%E6%AE%8B%E5%AD%98%E7%89%A9%E8%B3%AA%EF%BC%88%E6%B4%97%E6%B5%84%E5%89%A4%EF%BC%89.pdf）
3）阿部ら、台所用洗浄剤中のメタノール改良分析法の室間共同実験、63、97-103（2022）（https://www.jstage.jst.go.jp/article/shokueishi/63/2/63_97/_pdf/-char/ja）

食品衛生基準科学研究費補助金（食品安全科学研究事業）
分担研究報告書

市販製品に残存する化学物質に関する研究

研究分担者　藤原恒司　国立医薬品食品衛生研究所　食品添加物部　研究員

研究要旨

器具・容器包装、おもちゃ、洗浄剤には、製品を製造するために使用される原材料、添加剤および不純物等の様々な化学物質が残存している。また、製造、流通、使用等の各段階において製品は様々な環境にさらされるため、製品内に新たな化学物質が生じる可能性もあり、近年ではリサイクルプラスチック製品に残存するリサイクル材料由来の化学物質についても注目されている。製品中に残存する化学物質は食品等を介してヒトにばく露される可能性があるため、器具・容器包装等の安全性を確保するためには、製品に残存する化学物質や、その溶出量等を把握することが重要である。一方、器具・容器包装等の安全性を担保するために規格基準が定められているが、規格基準の適否判定を行うための試験法は技術の進歩に合わせて適宜見直す必要がある。そこで、市販製品に残存する化学物質に関する研究として、溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験、リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤等に関する調査、リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査、食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究、市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証、市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査、HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討及びポジティブリスト収載物質の分析情報の収集を実施した。

溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験では、試験片の作成や入手が容易なアルミニウム箔を用いた溶出操作に関する試験室間共同試験を実施し、溶出試験における精度管理手法としての有用性を検証した。60℃ 30 分間の溶出操作では、試験所内、試験所間ともにばらつきも大きく、溶出溶媒を再考することとなった。一方、25℃60 分間及び 90℃30 分間の溶出操作においては、大部分の Al 溶出量が一致しており、すなわち溶出操作の精度管理手法として用いることが可能であると期待された。

リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤等に関する調査では、リサイクルプラスチックに由来すると考えられる玩具中のハロゲン系難燃剤の定性分析を実施し、一部の試料で複数種の難燃剤が含まれることを明らかにした。また、今後含有量調査を行うための有用な前処理方法についても検討を行った。

リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査では、リサイクルプラスチックが使用されている可能性のある玩具等について、材質中の元素含有量の調査を行い、一部の玩具に難燃剤由来と考えられる Br や Cl、Sb が高濃度含有されていることや、有害元素（Cr、As、Cd、Pb）や希土類元素が含まれていることを明らかにした。

食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究では、２種の安定剤に紫外線を照射することにより得られる生成物を単離、精製し、さらに構造解析を行い、計 11 種の生成物の構造を明らかにし、２種の生成物の構造を推定した。また、これらの生成物の Ames 変異原性は、Derek Nexus 及び Case Ultra による Ames/QSAR により INACTIVE および Negative と判定された。

市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証では、「食品衛生法適合」の表示がない市販ゴム製手袋を中心に 28 検体を用いて、ゴム製器具の溶出規格が設定されているフェノール、ホルムアルデヒド、Zn 及び蒸発残留物の試験を実施した。すべての検体でフェノール及びホルムアルデヒドの溶出量は食品衛生法に適合していたが、「食品衛生法適合」の表示がない３検体は Zn 及び蒸発残留物量が食品衛生法の規格値を超過した。また、Pb 等の有害元素はいずれの検体からも検出されなかった。

市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査では、市販の PVC 製手袋 20 検体について、食品衛生法への適合性に関する調査として蒸発残留物試験を実施し、食品衛生法適合の記載のある検体ではいずれも規格値を満たしていることを明らかにした。また、2 検体の溶出物中に食品用器具・容器包装のポジティブリストに収載されていない物質が含まれていることを明らかにした。また、おもちゃで規制されている 6 種のフタル酸エステルについては、1 検体から DEHP の高い含有と溶出が確認され、その他に DBP と DINP を含有している検体も確認された。

HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法によるスチレン類（揮発性物質）の分析法の検討では、スチレン類試験法を対象として、HSS を用いた GC-FID 分析における RMS 法を開発した。RMS 法及び通知試験法を用いて試料中のスチレン類を定量し、それぞれの定量値を比較した結果、いずれも同等の結果が得られた。わずかな装置条件の変更は定量に影響はなく、また、室内再現精度も良好であったが、使用する HSS の注入機構により定量値が大きく変わる可能性が示唆された。

ポジティブリスト収載物質の分析情報の収集では、複数の分析機器メーカーの協力を得て、46 物質を対象に、LC-MS/MS 分析におけるマススペクトル、MS/MS スペクトル、クロマトグラム、検量線、測定限界等の情報を収集し、得られた分析情報は国立衛研で取りまとめ、公開を目的としてデータ表としてまとめた。本年までに LC-MS/MS 分析のデータ取得は 111 物質、GC/MS 分析のデータ取得は 63 物質となった。

研究協力者

浅川大地：大阪市立環境科学研究センター
阿部智之：（公社）日本食品衛生協会
池田真季：（一財）食品薬品安全センター
石井進之輔：（一財）日本穀物検定協会
市川千種：株式会社島津製作所
今井恵里奈：愛知県衛生研究所
岩越景子：東京都健康安全研究センター
牛山温子：川崎市健康安全研究所
榎田　剛：（一財）食品環境検査協会
大須賀愛幸：東京都健康安全研究センター
大橋公泰：（一財）日本文化用品安全試験所
大畑昌輝：（国研）産業技術総合研究所
緒方幸恵：株式会社エービー・サイエックス

尾崎麻子：(地独）大阪健康安全基盤研究所
小澤敦揮：名古屋市衛生研究所
小野寺裕一：(一財）食品環境検査協会
垣田雅史：神奈川県衛生研究所
柿並正剛：大阪市立環境科学研究センター
片岡洋平：国立医薬品食品衛生研究所
片桐真貴子：(一財）千葉県薬剤師会
検査センター
加藤昌彦：(一財）日本食品分析センター
金丸達哉：(一財）化学研究評価機構
岸　映里：(地独）大阪健康安全基盤研究所
熊坂謙一：神奈川県衛生研究所
後藤麻美子：(一財）食品分析開発センター
SUNATEC
小林　尚：(一財）食品分析開発センター
SUNATEC
近藤貴英：さいたま市健康科学研究
センター
近藤　翠：国立医薬品食品衛生研究所
權田結乃：名古屋市衛生研究所
酒井信夫：国立医薬品食品衛生研究所
櫻木大志：名古屋市衛生研究所
佐藤　環：福岡県保健環境研究所
柴田　博：(一財）東京顕微鏡院
杉浦涼介：(一財）日本食品分析センター
杉本直樹：国立医薬品食品衛生研究所
鈴木悦子：日本ウォーターズ株式会社
高坂典子：(一財）食品薬品安全センター
髙島秀夫：(一財）化学研究評価機構
髙橋良平：埼玉県衛生研究所
竹田美穂：(一財）日本食品分析センター
竹澤有紗：長野県環境保全研究所
舘　昌彦：愛知県衛生研究所
田中　葵：(一社）日本海事検定協会
田中秀幸：(国研）産業技術総合研究所
土屋祐真：(一財）食品分析開発センター
SUNATEC
外岡大幸：さいたま市健康科学研究
センター
中塚　茜：(一財）食品環境検査協会
永井慎一郎：(一財）東京顕微鏡院
野上知花：アジレント・テクノロジー株式
会社
早川雅人：(一財）化学研究評価機構
原田知美：愛知県衛生研究所
平林尚之：(一財）食品薬品安全センター
福田優作：(公社）日本食品衛生協会
古川恵理子：さいたま市健康科学研究
センター
水口智晴：(地独）大阪健康安全基盤研究所
宮川弘之：東京都健康安全研究センター
宮下裕輔：(一財）化学研究評価機構
六鹿元雄：名古屋市衛生研究所
村山悠子：さいたま市健康科学研究
センター
藪谷充孝：名古屋市衛生研究所
山岸陽子：サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社
山口未来：国立医薬品食品衛生研究所
山田惣一朗：埼玉県衛生研究所
吉川光英：東京都健康安全研究センター
吉原侑希：(一財）日本穀物検定協会
若山貴成：名古屋市衛生研究所
渡辺一成：(一財）化学研究評価機構

研究発表

１．論文発表

1）　片岡洋平、六鹿元雄、阿部　裕、近藤　翠、四柳道代、佐藤恭子、杉本直樹：ポリカーボネート製器具・容器包装の材質試験におけるアミン類試験法の改良、食品衛生学雑誌、66、132-136（2025）

2）　若山貴成、權田結乃、藪谷充孝、山口未来、阿部裕、六鹿元雄：市販ゴム製手袋の溶出規格適合性に関する実態調査、食品衛生学雑誌、67、79-89（2026）

3） 片岡洋平、六鹿元雄、阿部　裕、近藤　翠、佐藤恭子、杉本直樹：ポリカーボネート製器具・容器包装の材質試験におけるジフェニルカーボネートおよびビスフェノールA試験法の改良、食品衛生学雑誌、受理

4） 藤原恒司、近藤　翠、岸　映里、水口（深瀬）智晴、尾崎麻子、片岡洋平、杉本直樹、六鹿元雄：市販の紙および竹製ストローからの金属類の溶出、食品衛生学雑誌、受理

5） 櫻木大志、藪谷充孝、阿部裕、六鹿元雄：市販ポリ塩化ビニル製手袋の食品衛生法への適合性に関する実態調査、食品衛生学雑誌、受理

6） 尾崎麻子、水口（深瀬）智晴、岸　映里、浅川大地、片岡洋平、阿部　裕、六鹿元雄：ポリプロピレン製器具・容器包装に含有される意図的添加物質および非意図的添加物質（NIAS）の網羅的分析、日本食品化学学会誌、投稿中

２．講演、学会発表等

1） 藤原恒司，近藤 翠，六鹿元雄，杉本直樹：合成樹脂製器具・容器包装に使用される安定剤からの生成物、日本食品化学学会 第31回 総会・学術大会、令和７年６月５日～6日、立命館大学、ポスター発表）

2） 山口未来，藤原恒司，六鹿元雄，杉本直樹：ポリ塩化ビニル製おもちゃの使用可塑剤調査（第４報）、日本食品化学学会 第31回総会・学術大会、令和７年６月５日～6日、立命館大学、ポスター発表）

3） 藤原恒司、山口未来、六鹿元雄、杉本直樹：総溶出物試験の性能評価、第121回日本食品衛生学会学術講演会、令和７年10月16日～17日、タワーホール船堀、ポスター発表

4） 尾崎麻子、水口(深瀬)智晴、岸 映里、浅川大地、佐藤 環、大野浩之、小澤敦揮、風間貴充、竹田美穂、石井進之輔、岩越景子、宮川弘之、牛山温子、片岡洋平、藤原恒司、阿部 裕、六鹿元雄：合成樹脂製器具・容器包装における NIAS 文献調査及びデータベース構築、第 121 回日本食品衛生学会学術講演会、令和７年 10 月 16 日～17 日、タワーホール船堀、ポスター発表

5） 水口（深瀬）智晴、岸 映里、尾崎麻子、浅川大地、六鹿元雄：リサイクルプラスチックに由来する玩具等の元素分析、第 121 回日本食品衛生学会学術講演会、令和７年 10 月 16 日～17 日、タワーホール船堀、ポスター発表

6） 若山貴成、權田結乃、藪谷充孝、六鹿元雄：市販ゴム製手袋の規格適合性に関する検証、第62回全国衛生化学技術協議会年会、令和７年11月６日～7日、Gメッセ群馬、ポスター発表

7） 櫻木大志、藪谷充孝、六鹿元雄：市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査、第62回全国衛生化学技術協議会年会、令和７年11月６日～7日、Gメッセ群馬、ポスター発表

8） 平川 栞，藤原恒司，黒原 崇，窪崎敦隆，酒井 信夫，阿部 裕，杉本直樹：紫外線で劣化した食品用プラスチック製品から溶出しうる物質（第２報）、日本薬学会第146年会、令和８年３月26日～29日、関西大学　千里山キャンパス、ポスター発表

9） 六鹿元雄：規格基準及び試験法の改正について、令和７年度一般社団法人食品衛生登録検査機関協会器具・容器包装研修、令和７年12月19日、日本食品衛生協会食品衛生センター

知的財産権の出願・登録状況

なし

＜その１＞　溶出試験における試験溶液の調製操作に関する共同試験

研究協力者　六鹿　元雄　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　片岡　洋平　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　山口　未来　　国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者　藤原　恒司　　国立医薬品食品衛生研究所
研究代表者　阿部　　裕　　国立医薬品食品衛生研究所

A．研究目的

器具・容器包装では、その安全性を確認するために製品から食品に移行する可能性がある物質のばく露量を把握する必要がある。しかし、器具・容器包装には多種多様の食品に使用される製品が存在するほか、実際の食品への移行量を測定するには煩雑な操作が必要となる。そのため、食品衛生法の規格試験では、規定の食品擬似溶媒及び溶出条件を用いる溶出試験が設定されている[1)]。さらに、溶出試験により得られた溶出量は、食品安全委員会より示されている食品用器具及び容器包装に関する食品健康影響評価指針においても化学物質のばく露量や食事中濃度の算出に用いられており、器具・容器包装からの移行物の安全性評価に使用されている[2)]。

溶出試験は器具・容器包装の規格適合性や安全性を確認するうえで重要な試験法であり、食品健康影響評価指針、並びに米国や欧州連合における新規物質の申請に関するガイドライン[3,4)]では、溶出試験における測定対象物質の回収率や併行精度等のバリデーション結果を要求しているが、溶出試験では真値が存在せず、試験室間共同試験もほとんど実施されていないため、その精度は十分に把握されていない。

令和７年５月の食品衛生法の規格基準の改正において、分析技術の進歩等に適時適切に対応するため、機器分析による試験法については、規格基準告示より削除され、別途通知で定めることとなった[5)]。その際、試験は性能評価された分析法を用いて実施することとされ、試験法ごとに性能パラメータの目標値等が示されたが、溶出試験において性能評価を行う際は、『B 器具又は容器包装一般の試験法』の『12 溶出試験における試験溶液の調製法』に従って調製した試験溶液（ブランク溶液又はトレース溶液）に分析対象物質を添加して添加溶液を調製することとされている[6)]。溶出試験により得られる溶出量は、試験溶液の調製操作（溶出操作）における溶出温度及び時間により変化するため、溶出試験を適切に実施するうえで溶出温度及び時間の管理は重要であるが、溶出試験の操作に適したシートまたはフィルム状、かつ、溶出量が値付けされた標準試料は市販されておらず、溶出操作における食品擬似溶媒、溶出温度及び時間は変更が不可であるため、溶出試験において試験溶液を調製するまでの操作に関しては、性能評価の対象外となっている。

過去に実施された溶出試験全体に対する精度の検証結果[7)]では、HorRat（r）は大部分が基準を満たしたが、HorRat（R）は基準を超過したものが多く、単一試験室で行うには精度は概ね確保されるが、試験室間の精度には問題があり、この主な原因は、試験所間における溶出操作時の温度や時間管理等の試験溶液の調製操作の違いによるものと推察された。

溶出温度が 100℃近い高温での溶出試験では、その温度や時間を細かく管理し、厳密に実行することが困難であるため、試験所ごとの作業手順や使用する装置によって得られる結果が異なる場合がある。そこで本研究では、溶出操作の精度管理手法の確立を目的として、試験片の作成や入手が容易なアルミニウム箔を用いた溶出操作に関する試験室間共同試験を実施し、

精度管理手法としての有用性を検証した。

B．研究方法

１．共同試験ワーキンググループ

地方衛生研究所、登録検査機関の実務経験者から希望者を募り、「共同試験ワーキンググループ」を設置し、共同実験プロトコル及び結果報告シートを作成した。さらに、得られた結果の解析方法及び結果についての意見交換を行った。共同試験ワーキンググループの参加者を表１に示した。

表１　共同試験ワーキンググループ参加者

氏名	所属
阿部　智之	日本食品衛生協会
阿部　裕	国立医薬品食品衛生研究所
岩越　景子	東京都健康安全研究センター
片岡　洋平	国立医薬品食品衛生研究所
岸　映里	大阪健康安全基盤研究所
佐藤　環	福岡県保健環境研究所
柴田　博	東京顕微鏡院
竹田　美穂	日本食品分析センター
藤原　恒司	国立医薬品食品衛生研究所
六鹿　元雄	名古屋市衛生研究所
薮谷　充孝	名古屋市衛生研究所
山口　未来	国立医薬品食品衛生研究所

２．試薬、試料等

１）試薬・試液等

アルミニウム（Al）標準液：1000 mg/L 4%硝酸溶液、ICP-AES&ICP-MS 用、ジーエルサイエンス社製

ガリウム（Ga）標準液：1000 mg/L 4%硝酸溶液、ICP-AES&ICP-MS 用、ジーエルサイエンス社製

水：PURELAB flex3 で精製した超純水（18.2 MΩ-cm、TOC < 5 ppb）、ELGA 社製

硝酸：特級、60%、関東化学社製

酢酸：精密分析用、シグマアルドリッチジャパン合同会社製

6%硝酸：硝酸 100 mL を量り、水を加えて 1000 mL としたもの。

4%酢酸:酢酸 40 mL を量り、水を加えて 1000 mL としたもの。

内部標準溶液：Ga 標準液 12.5 mL を採り、6%硝酸を加えて 25 mL としたもの（Ga 濃度：500 µg/mL）。

標準溶液：Al 標準液 5 mL を採り、6%硝酸を加えて 50 mL とし（Al 濃度：100 µg/mL）、この液を Al 濃度が 50、100、250、500、750、1000、1500 及び 2000 ng/mL となるように 6%硝酸で希釈したもの。

検量線用測定溶液：各濃度の標準溶液 10 mL を採り、それぞれに内部標準溶液 50 µL を添加したもの。

２）試料の配付

Al 箔（マイホイル、厚さ 12 µm、株式会社 UASJ 製箔製）を 2 cm×5 cm に切断して試験片を作成したのち、ねじ口 PP 製の容器（50 mL 容）に試験片を軽く折り曲げて入れたもの 15 試料及びブランク試験用として試験片を入れない容器 6 試料の合計 21 試料を、令和 7 年 9 月 10 日～9 月 11 日の間に各試験所に送付した。

３．参加試験所

室間共同実験の計画及びプロトコル等の調整には民間の登録検査機関 12 試験所と公的な衛生研究所など 13 試験所の計 25 試験所が参加し、このうち室間共同実験の実施には 18 試験所が参加した。なお、同一企業であっても地域が異なる試験所で実施した場合は別試験所として扱った。

４．室間共同実験の実施と結果の解析

１）室間共同実験の実施

室間共同実験は「共同実験プロトコル」（別添）に従い実施した。本プロトコルには、試験操作のほか、配付試料の保管、操作に関する注

意事項等を示した。

試験操作は、25℃ 60 分間、60℃ 30 分間及び 90℃ 30 分間の溶出操作を各 5 併行（ブランク試験は各 2 併行）で試験所ごとに指定した期間内（５日間）に行い、調製した試験溶液は速やかにクール便で国立医薬品食品衛生研究所に返送した。そののち、国立医薬品食品衛生研究所にて各試験所で調製した試験溶液中の Al 濃度を測定し、試料重量あたりの Al 溶出量を算出した。

２）Al 濃度の測定

試験溶液中の Al 濃度の測定は、試験室間における測定操作のばらつきを排除するため、国立医薬品食品衛生研究所で実施した。

10 mL 容 PP 製メスフラスコに、25℃ 60 分間の場合は 0.2 mL、60℃ 30 分間の場合は 1 mL、90℃ 30 分間の場合は 0.2 mL の試験溶液を採り、6%硝酸を加えて 10 mL とした。この液に内部標準溶液を 50 µL 加えたものを測定溶液とした。それぞれのブランク試験溶液についても同様に操作し、得られた溶液をブランク測定溶液とした。

ICP-AES 測定条件

装置：iCAP PRO XP、Thermo Fisher SCIENTIFIC 社製

導入方法：直接注入

測光方向：軸方向

波長範囲：iFR モード（167～852 nm）

繰り返し回数：3 回

高周波出力：1150 W

プラズマガス流量：13.5 L/min

補助ガス流量：0.5 L/min

ネブライザーガス流量：0.5 L/min

測定波長：Al 396.152 nm、Ga 417.206 nm

３）結果の解析

参加試験所から報告された室間共同実験結果は、Codex 分析・サンプリング部会の関連文書である CXG64-1995 [8] に示されたプロトコルに従い、Microsoft Excel 2024 を使用して解析し、併行相対標準偏差（RSD_r %）、室間再現相対標準偏差（RSD_R %）を算出した。

C. 研究結果及び考察

１．試料及び溶出溶媒の設定

１）試料の選択

溶出操作の精度管理を行うための試料として、i) 試験片の作成が容易（シートまたはフィルム状）であること、ii) 試料及び溶出物が安定であること、iii) 溶出物の溶出量が定量可能であること、iv) 温度・時間による溶出量の変化が確認できることの要件が挙げられる。さらに、使用した試験片は再利用できないこと、溶出操作では一定の面積が必要であることから、v) 安価で入手が容易であることが望ましい。

表面がシリコーン等でコーティングされていない一般的な Al 箔は、純度 99.0～99.9% 以上の高純度 Al から製造されており、任意の大きさに切断することができるため、i) 及び ii) の要件を満たす。さらに、Al 箔はv) の要件を満たすだけでなく、すでに各試験所で常備されているものを活用することができる。そこで、本共同試験では、Al 箔を試料として選択し、iii) 及び iv) の要件についての検証および条件設定を進めることとした。

２）溶出溶媒の選択

Al 箔を試料とした場合の測定対象物は Al となるため、１）のiii) を検証するため、まずは食品擬似溶媒として 4%酢酸を用いて Al 溶出量を測定した。溶出温度及び時間は、多くの溶出試験で設定されている 25℃ 60 分間、60℃ 30 分間及び 90℃ 30 分間の３種類とした。

その結果、60℃ 30 分間及び 90℃ 30 分間では、100 ng/mL 以上の Al 溶出量が得られ精確な定量が可能であったが、25℃ 60 分間では 10 ng/mL 未満であり定量が困難であった。そこで、Al が溶出しやすい 6%硝酸を用いて 25℃ 60 分間の溶出操作を行ったところ、定量可能な溶出量が得られた。以上の結果から、表２の条件で溶出操作を行うこととした。ただし、ICP-AES における最適な測定濃度に対して Al 溶出量が多く、チャンバー内に残留してキャリーオーバーの発生が危惧されたため、測定濃度が 50～2000 ng/mL の範囲となるように試験溶液を 6%硝酸で適宜希釈して測定することとした。

３）温度及び時間による溶出量の変化

Al の溶出量によって精度管理を行うためには、溶出温度の昇降や溶出時間の伸縮に合わせて、Al の溶出量も増減しなければならない。そこで、１）のiv) を検証するため、設定した各溶出温度に対して±5℃の昇降、溶出時間に対して±5 分間の伸縮をした際の Al 溶出量を測定し、溶出温度及び時間による溶出量の増減を確認した。

溶出温度を昇降させた際の溶出量を確認したところ、図１に示すようにいずれの溶出条件においても、溶出温度を上昇させると溶出量は増加し、溶出温度を下降させると溶出量は減少した。このように、溶出温度の昇降によって溶出量が明確に増減することが確認でき、溶出温度の精度管理手法として適用可能と判断した。

溶出時間は溶出温度と比べて溶出量へ与える影響が小さく、溶出時間を伸縮させた際の溶出量については、溶出温度の昇降と比べて増減は小さかったが、図２に示すようにいずれの溶出条件においても、溶出時間を延長させると溶出量は増加し、溶出時間を短縮させると溶出量は減少する傾向がみられた。溶出時間は溶出温度と比べて管理が容易であることから、実際の操作において溶出時間の大幅な伸縮は発生しにくい。そのため、溶出操作の精度管理において溶出時間の管理はそれほど重要ではないと考えられた。

表２　共同試験における溶出条件及び測定時の希釈倍率

溶出条件	温度	時間	食品擬似溶媒（溶出溶媒）	測定時の希釈倍率
1	25℃	60 分間	6%硝酸	50 倍
2	60℃	30 分間	4%酢酸	10 倍
3	90℃	30 分間	4%酢酸	50 倍

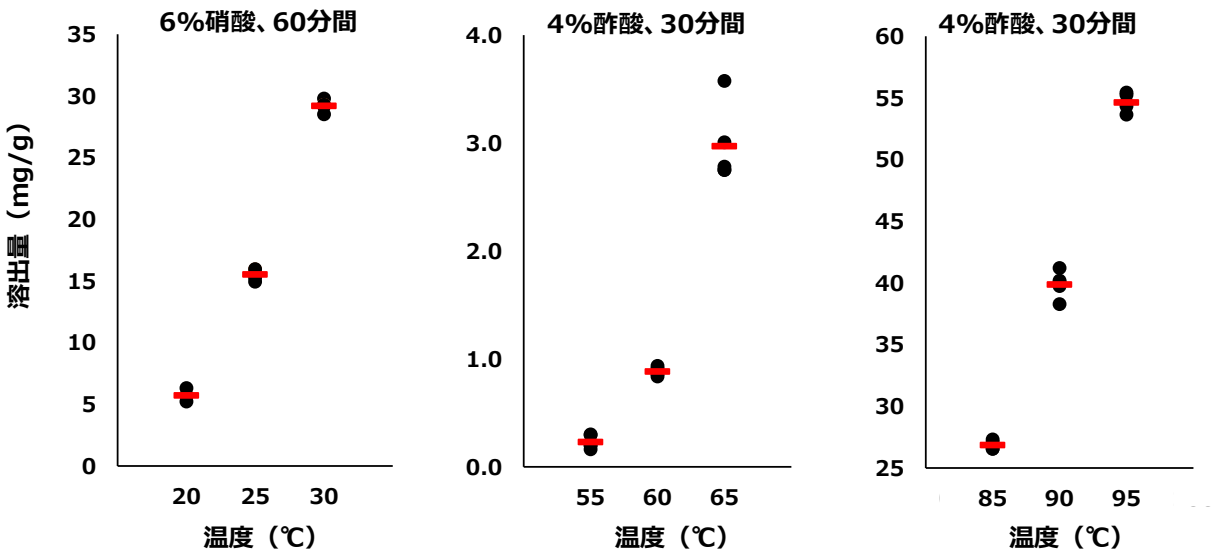


図１　溶出温度の昇降による溶出量の増減
（●：5 回試行、　　：平均値）

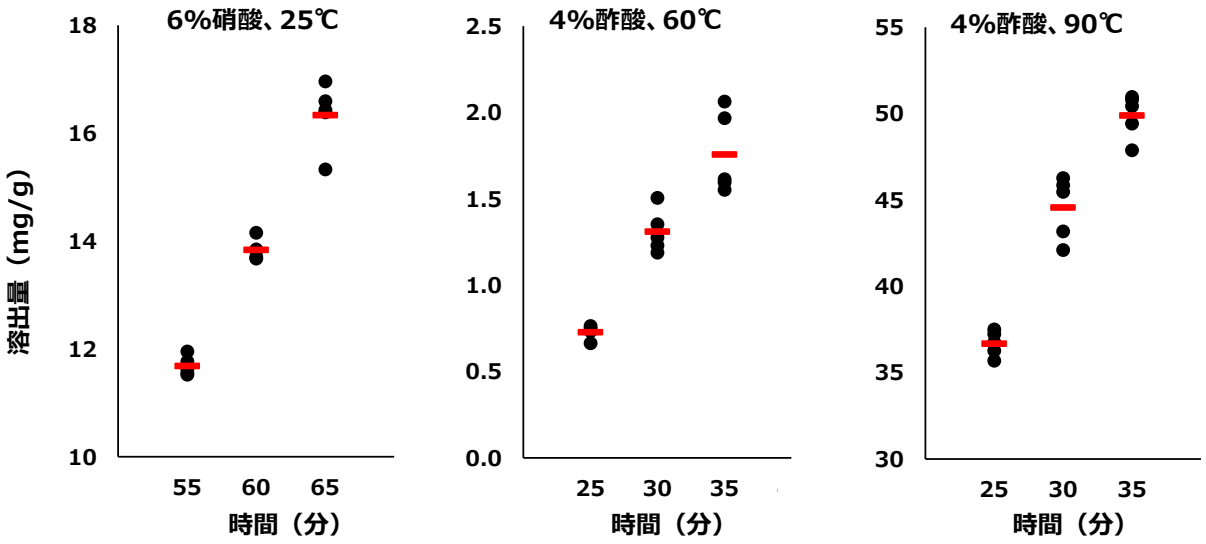


図２　溶出時間の伸縮による溶出量の増減
（●：5 回試行、　　：平均値）

２．共同試験の結果

１）試料の安定性及び均質性

一般的に Al 箔の Al 純度は 99%以上であるため、含有成分の均質性に問題はなく、試験期間中に変化が生じる懸念がないと考えられることから、含有成分の均質性及び安定性の確認は不要と判断した。そのため、配付した試験片の重量から、試験片の大きさの均質性を確認した。その結果、各試験所に配付した 270 試料の重量は、28.71～33.03 mg（平均値±標準偏差：30.81±0.41 mg、CV : 1.34%）、溶出条件ごとの各 90 試料の重量は、それぞれ 30.78±0.40 mg、30.81±0.40 mg、30.84±0.44 mg（CV : 1.28～1.34%）であり、試験片の大きさに偏りはみられず、試験片の大きさの均質性にも問題がないことを確認した。

２）試験溶液中の Al 濃度

①溶出操作及び Al 濃度の測定

各試験所における溶出操作は、「共同実験プロトコル」に記載の実施期間内である試料到着後から 1 ヶ月以内に完了した。その後、すべての試験溶液について試料重量当たりの Al 溶出量を求め、溶出条件ごとに解析を行い、試験所ごとの 5 併行の平均値及び変動係数を算出するとともに、CXG64-1995 で示された Cochran 検定と Grubbs 検定を実施し、外れ値除外前の全分析値と外れ値除外後の分析値をそれぞれ一元配置の分散分析し、それぞれを初期推定結果及び最終推定結果として性能パラメータ（併行相対標準偏差：RSD_r、室間再現相対標準偏差：RSD_R）を求めた。

②25℃ 60 分間の Al 溶出量

25℃ 60 分間の溶出操作による Al 溶出量を表３、一元配置の分散分析により得られた性能パラメータを表４に示した。試験所ごとの 5 併行の平均値は 13～20 mg/g、変動係数は 0.9～12%であり、Cochran 検定で 1 試験所、Grubbs 検定で 2 試験所の結果が外れ値に該当した。外れ値に該当した試験所 F、H 及び J の溶出量は、他の試験所と比べて高い傾向がみられた。溶出量は溶出時間よりも溶出温度の影響を大きく受けることから、溶出温度がやや高かったことが要因と考えられるが、その原因は不明であった。水浴内の温度が不均一であったり、水浴の温度センサーの位置と試料の位置で実温度が異なっていたなどの可能性が考えられた。初期推定の RSD_r は 5.2%、RSD_R は 16%であった。最終推定された RSD_r は 3.9%、RSD_R は 9.8%であった。最終推定された RSD_r、RSD_R の値を、初期推定の値と比較すると 1.3 及び 1.6 倍の差であり、外れ値を含めても、試験所内及び試験所間のばらつきは小さかった。

③60℃ 30 分間の Al 溶出量

60℃ 30 分間の溶出操作による Al 溶出量を表５、一元配置の分散分析により得られた性能パラメータを表６に示した。試験所ごとの 5 併行の平均値は 0.5～3.8 mg/g、変動係数は 2.5～24%であり、Cochran 検定で 2 試験所の結果が外れ値に該当した。初期推定の RSD_r は 13%、RSD_R は 81%であった。最終推定された RSD_r は 11%、RSD_R は 59%であった。25℃ 60 分間の結果と比べると、試験所内でのばらつきが大きく、試験所間でも Al 濃度が大きく異なっていた。

④90℃ 30 分間の Al 溶出量

90℃ 30 分間の溶出操作による Al 溶出量を表７、一元配置の分散分析により得られた性能パラメータを表８に示した。試験所ごとの 5 併行の平均値は 46～90 mg/g、変動係数は 1.1～5.7%であり、Cochran 検定で 2 試験所、Grubbs 検定で 2 試験所の結果が外れ値に該当した。外れ値に該当した試験所 D、F、M 及び N の溶出量は、25℃ 60 分間の場合と同じように他の試験所と比べて高い傾向がみられた。同様に溶出温度がやや高かったことが要因と考えられたが、その原因は不明であった。初期推定の RSD_r は 4.1%、RSD_R は 35%であった。最終推定された RSD_r は 3.1%、RSD_R は 12%であった。最終推定された RSD_r、RSD_R の値は、25℃ 60 分間

の結果と同程度であり、試験所内及び試験所間　　のばらつきは小さかった。

表３　25℃ 60 分間の Al 溶出量

試験所コード	溶出量(mg/g)（5併行）					Ave	CV(%)
A	16	16	16	17	16	16	2.4
B	15	16	15	16	15	16	1.5
C	16	15	16	16	15	16	2.4
D	14	14	13	13	14	13	2.6
E	14	15	16	17	17	16	6.2
F[*2]	20	20	21	20	20	20	1.7
G	14	14	15	15	15	15	3.6
H[*1]	20	22	18	17	15	19	12
I	16	17	17	17	17	17	1.5
J[*2]	18	19	19	18	18	18	3.2
K	15	15	15	15	15	15	1.3
L	16	15	16	17	16	16	2.5
M	17	17	18	18	17	17	1.8
N	15	17	15	14	15	15	6.1
O	16	14	14	15	15	15	5.8
P	15	15	16	16	15	15	1.6
Q	15	15	15	16	17	16	5.0
R	15	16	16	15	16	16	0.9

*[1]Cochran検定により外れ値に該当した機関

*[2]Grubbs検定により外れ値に該当した機関

表４　25℃ 60 分間の溶出操作の性能パラメータ

パラメータ項目	初期推定	最終推定
データ解析した試験所数	18	15
外れ値になった試験所数	－	3
平均値 (mg/g)	16	16
併行標準偏差 s_r (mg/g)	0.8	0.6
併行許容差 $2.8s_r$ (mg/g)	2.3	1.7
併行相対標準偏差 RSD_r (%)	5.2	3.9
室間再現標準偏差 s_R (mg/g)	2.6	1.5
室間再現許容差 $2.8s_R$ (mg/g)	7.3	4.3
室間再現相対標準偏差 RSD_R (%)	16	9.8

表５　60℃ 30 分間の Al 溶出量

試験所コード	溶出量(mg/g)（5併行）					Ave	CV(%)
A[*1]	1.2	1.1	1.3	1.8	1.8	1.5	20
B	0.7	0.8	1.0	1.0	0.9	0.9	14
C	1.3	1.5	1.6	1.4	1.3	1.4	6.6
D	2.1	1.9	2.1	1.7	2.0	1.9	7.4
E	0.3	0.5	0.5	0.4	0.7	0.5	23
F[*1]	2.9	3.8	4.2	4.1	3.7	3.8	12
G	0.9	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	8.4
H	2.1	2.0	1.9	2.1	2.3	2.1	5.8
I	0.8	0.8	1.1	1.1	1.1	1.0	15
J	1.2	1.2	1.3	1.4	1.4	1.3	8.3
K	1.1	1.2	1.2	0.9	0.9	1.1	10
L	1.3	1.5	1.2	1.3	1.1	1.3	11
M	2.1	2.4	2.3	1.9	2.1	2.2	8.7
N	1.7	1.7	1.6	1.5	1.5	1.6	6.0
O	1.1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	14
P	1.8	1.7	1.7	1.9	1.7	1.8	6.2
Q	0.9	0.8	1.1	0.5	1.0	0.9	24
R	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.5

*[1]Cochran検定により外れ値に該当した機関

表６　**60℃ 30 分間の溶出操作の性能パラメータ**

パラメータ項目	初期推定	最終推定
データ解析した試験所数	18	16
外れ値になった試験所数	－	2
平均値 (mg/g)	1.5	1.3
併行標準偏差 s_r (mg/g)	0.2	0.1
併行許容差 $2.8s_r$ (mg/g)	0.5	0.4
併行相対標準偏差 RSD_r (%)	13	11
室間再現標準偏差 s_R (mg/g)	1.2	0.8
室間再現許容差 $2.8s_R$ (mg/g)	3.3	2.2
室間再現相対標準偏差 RSD_R (%)	81	59

表７　90℃ 30 分間の Al 溶出量

試験所コード	溶出量(mg/g)（5併行）					Ave	CV(%)
A	56	56	55	55	56	56	1.1
B	47	50	49	49	49	49	2.0
C	55	57	56	57	55	56	1.7
D[*2]	66	71	70	73	73	70	3.8
E	51	54	54	56	55	54	3.0
F[*1]	95	96	92	86	83	90	5.7
G	50	49	53	52	54	52	3.0
H	50	47	47	49	48	48	2.1
I	46	49	45	44	46	46	3.8
J	49	50	50	48	50	50	1.4
K	57	55	57	57	58	57	1.3
L	46	47	46	48	48	47	2.3
M[*2]	79	84	84	78	79	81	3.2
N[*1]	68	66	76	67	73	70	5.2
O	54	55	49	50	51	52	4.4
P	54	54	58	55	57	55	3.0
Q	49	47	50	48	46	48	3.2
R	49	46	49	46	44	47	4.2

*[1]Cochran検定により外れ値に該当した機関

*[2]Grubbs検定により外れ値に該当した機関

表８　90℃ 30 分間の溶出操作の性能パラメータ

パラメータ項目	初期推定	最終推定
データ解析した試験所数	18	14
外れ値になった試験所数	ー	4
平均値 (mg/g)	57	51
併行標準偏差 s_r (mg/g)	2.4	1.6
併行許容差 $2.8s_r$ (mg/g)	6.6	4.4
併行相対標準偏差 RSD_r (%)	4.1	3.1
室間再現標準偏差 s_R (mg/g)	20	6.1
室間再現許容差 $2.8s_R$ (mg/g)	56	17
室間再現相対標準偏差 RSD_R (%)	35	12

⑤精度管理手法としての有用性

25℃ 60 分間及び 90℃30 分間の結果は、一部の試験所の結果が外れ値となったが、最終推定では併行精度が 3.9 及び 3.1%、室間再現精度が 9.8 及び 12%であり、溶出操作の精度管理手法として用いることが可能と考えられた。

一方、60℃ 30 分間の結果は、溶出量が試験所内、試験所間ともにばらつきも大きく、溶出操作の精度管理手法として用いることはできなかった。その要因として 60℃ 30 分間では、25℃ 60 分間及び 90℃ 30 分間と比べて溶出量が少なかったためと考えられた。また、4%酢酸 30 分間における溶出温度（50～95℃）と溶出量の関係を確認した結果（図３）、90℃を含む 80～95℃の温度範囲では直線的な相関関係がみられたが、60℃付近では直線的な関係ではなかったことも関与している可能性があった。そのため、60℃ 30 分間の溶出操作においては、25℃ 60 分間及び 90℃ 30 分間と同程度の溶出量が得られる溶出溶媒を再考し、共同試験を実施しその有用性を確認する必要がある。

また、各試験所で精度管理を実施する場合は、その試験所で常備している Al 箔を使用することが望ましいが、Al 箔の厚さ等によって Al 溶出量が異なる可能性があることから、溶出操作の精度管理における適切な管理水準を設定するためには、各試験所において、常備している Al 箔を試料とした Al 溶出量およびその日間変動についても確認する必要がある。

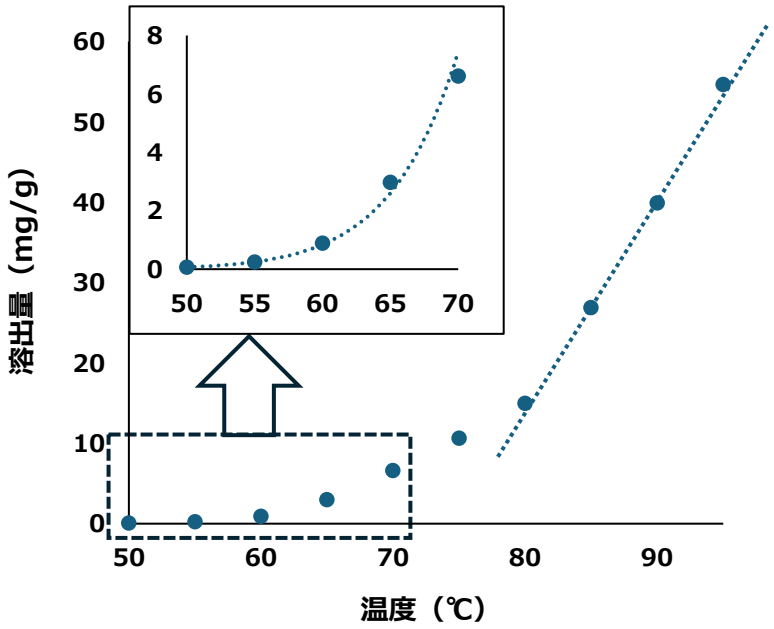


図３　溶出温度の昇降による溶出量の変化

（溶出溶媒：4%酢酸、溶出時間：30 分間）

D．結論

溶出試験は器具・容器包装の規格適合性や安全性を確認するうえで重要な試験法であるが、適切な精度管理手法が存在しないため、試験所ごとの作業手順や使用する装置によって得られる結果が異なる場合がある。そこで、溶出操作の精度管理手法の確立を目的として、試験片の作成や入手が容易な Al 箔を用いた溶出操作に関する試験室間共同試験を実施し、精度管理手法としての有用性を検証した。その結果、25℃60 分間及び 90℃30 分間の溶出操作においては、大部分の試験所が調製した試験溶液中の Al 濃度は一致しており、溶出操作の精度管理手法として用いることが可能と考えられた。また、溶出操作の精度管理における適切な管理水準を設定するためには、各試験所で使用している Al 箔を試料とし、Al 溶出量を測定するとともに日間変動を確認する必要がある。一方、60℃ 30 分間の溶出操作では、試験所内、試験所間ともにばらつきも大きく、溶出操作の精度管理手法として用いることはできなかった。そのため、溶出溶媒を再考する必要がある。

E．参考文献

1) 内閣府告示第 95 号、食 品 、添加物等の規格基準の一部を改正する告示、令和 7 年 5 月 30 日
2) 食品安全委員会、食品用器具及び容器包装に関する食品健康影響評価指針（2019）
3) United States Food and Drug Administration. Guidance for industry: preparation of premarket submissions for food contact substances: chemistry recommendations. US Food and Drug Administration (2007).
4) European Union. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Official Journal of the European Union.* **12**: 1‑89 (2011)
5) 消費者庁次長通知 消食基第 361 号、食品、添加物等の規格基準の一部改正について（器具及び容器包装に係る用途別規格の整理等に関する取扱い）、令和 7 年 5 月 30 日
6) 消費者庁食品衛生基準審査課長通知 消食基第 362 号、器具及び容器包装に係る規格基準に関する試験法等の取扱いについて、令和 7 年 5 月 30 日
7) 尾崎ら、合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証、食品衛生学雑誌、**63**: 51‑61 (2022)
8) Horwitz, W. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies: Revised 1994 (Technical Report). Pure Appl. Chem., **67**, 331-343 (1995).

＜別添＞

令和 7 年度　食品衛生基準科学研究費補助金（食品安全科学研究事業）
食品用器具・容器包装等の食品衛生に係る安全性確保の推進に資する研究

分担研究課題　市販製品に残存する化学物質に関する研究

溶出試験操作の精度に関する共同試験
プロトコル

令和 7 年 7 月 30 日

A 目的

器具及び容器包装に関する試験法（消費者庁食品衛生基準審査課長通知消食基第 362 号）で示される試験法（通知試験法）のうち、溶出試験法については、性能評価を行う際は、『B 器具又は容器包装一般の試験法』の『12 溶出試験における試験溶液の調製法』に従って調製した試験溶液（ブランク溶液又はトレース溶液）に分析対象物質を添加して添加溶液を調製することとされている。しかし、溶出試験により得られる溶出量は、試験溶液の調製操作（溶出操作）における溶出温度及び時間により変化するため、溶出試験を適切に実施するうえで溶出温度及び時間の管理は重要である。一方、各試験機関において実施している溶出操作の妥当性を確認するためには、溶出量が値付けされた標準試料が必要となるが、溶出試験に適したシートまたはフィルム状のものは市販されていない。

アルミニウム箔は、アルミニウムの純度が極めて高いため、溶出温度及び時間ごとの溶出量の値付けが可能と考えられるほか、入手や試験片の作成も容易である。そこで本研究では、複数機関においてアルミニウム箔を試料として溶出操作を実施し、溶出操作の妥当性を確認するための標準試料としての有用性を検証した。

B　スケジュール（案）

コラボに関する WG・・・・・・・・・・・WG メンバー
↓　（6 月 23 日）
コラボ説明会・・・・・・・・・・・・・・参加希望者（メール）
↓　（7 月下旬～8 月上旬）
プロトコルの調整・・・・・・・・・・・・各試験所⇒国立医薬品食品衛生研究所
↓
コラボ参加機関決定、機関コードの配付・9 月上旬
↓
試料の配付・・・・・・・・・・・・・・・国立医薬品食品衛生研究所⇒各試験所
↓　（9 月上旬に配付）
各試験機関で試験（溶出試験）・・・・・ 試験所ごとに実施する週を決める
↓　（9 月中旬～10 月下旬）←参加数によって変わる
溶出試験後の溶液の送付・・・・・・・・・各試験所⇒国立医薬品食品衛生研究所
↓　（試験後速やかに）
測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・国立医薬品食品衛生研究所
↓　（9 月～11 月）
結果の報告・・・・・・・・・・・・・・・国立医薬品食品衛生研究所⇒解析者
↓　（11 月中）
全体の結果を集約・・・・・・・・・・・・解析者による解析
（12 月中）
⇓
報告書の作成・・・・・・・・・・・・・・担当者・解析者

C　試験の実施に関する注意事項

1) 各試験は、それぞれの試験法プロトコルにしたがって実施すること。指示された方法からの変更は認められない。
2) 試料は、試験開始までの間それぞれの試験法プロトコルに示された条件で保管すること。
3) 配付された試料等に異常があった場合、試験に関する事前照会は下記の連絡先に連絡すること。
4) 使用する器具類については、事前に校正されていることを確認しておくこと。
5) 特段の理由がない限り、試験の実施は 1 試料につき 1 回のみとする。
6) 試験の実施期間は可能な限り指定した期間に行うこと。
7) 本研究の主な目的は溶出試験操作の評価であるため、各試験所における操作も溶出試験のみで良い。ただし、各試験所において溶出量を定量することを妨げない。定量する場合は、＜参考＞に ICP-AES による分析例を示した。

D　解析者

片岡洋平（国立医薬品食品衛生研究所）

溶出試験プロトコル

1. 試薬、試液

次に示すものを用いる。特に記載のない場合は各試験所で用意する。

①試薬

・水：食品用製造用水を超ろ過（逆浸透，限外ろ過）、イオン交換、蒸留又はそれらの組み合わせにより精製したもの。

・酢酸：CH_3COOH［K 8355，特級］

・硝酸：HNO_3［K8541，特級］（60～61%）*1

②試液

・4%酢酸*2：酢酸40 mLを量り、水を加えて1000 mLとする。

・6%硝酸*2,3：硝酸100 mLを量り、水を加えて1000 mLとする。

*1：65～66%や 69～70%の濃度の硝酸を用いることもできるが、試験を通じて同一の濃度のものを用いること。

*2：指示された調製法と同一の割合であれば、試験環境に応じて調製容量を変更してもよい。

*3：正確には使用する硝酸の濃度によって異なるが、便宜上 6%としている。

2. 器具

実際に食品衛生法の規格試験を実施する際に使用しているもの、または今後の使用が見込まれるものを用いる。ただし、長期間使用していない場合は、事前に洗浄等を行う。

3. 機器

・水浴：25℃、60℃及び 90℃に設定可能なものを用いる。

・セミミクロ天秤：10 μg まで読み取れるものを用いる。

4. 配付試料等

試料：アルミ箔 15 枚

サイズ 2 cm×5 cm＝10 cm^2

（溶出試験中にチューブの壁や底に密着しないように軽く折り曲げられた状態）

注：配付された状態のまま使用するまで常温で保管する。

注：試料は試験前にあらかじめ秤量する。

5. 溶出試験操作

(1) 食品擬似溶媒として、25℃の場合は 6%硝酸、60℃及び 90℃の場合は 4%酢酸を用いる。

(2) 50 mL 容 PP 製チューブ*1 に 25℃の場合は 6%硝酸、60℃及び 90℃の場合は 4%酢酸を 40 mL 採り、蓋をする。食品擬似溶媒を規定温度にするため、それぞれの温度条件に合わせて加温又は加熱した水浴中であらかじめ 15 分間以上加温又は加熱する*2。

(3) チューブの蓋を開け試料を食品擬似溶媒に入れた後、チューブの蓋をする*3。操作は速やかに行

う。それぞれ 20 秒間隔で入れると良い。各試験条件にしたがってそれぞれ５試行で実施し、また、試料を入れずに同様の操作をするブランク試験をそれぞれ２試行で実施する。

(4) それぞれの温度条件に加温又は加熱した水浴中にチューブを静置して*4、25℃は 60 分間、60℃及び 90℃は 30 分間加温又は加熱する*5。

(5) 設定時間に到達したのち、プラスチック製のピンセット等を使用して試料を取り出す。なお、20秒間隔で試料を入れた場合は、20秒間隔で試料を取り出す。

(6) しっかり蓋をして、漏れのないようにパラフィルム等を巻き、それぞれジップ付き袋に入れる。国立医薬品食品衛生研究所へ送付する*6。

*1：PP 製チューブについては国立衛研から配付する。

*2 : 予備的に、どれくらいの時間加温又は加熱したら指定の温度に到達するか確認しておくと良い。なお、国立医薬品食品衛生研究所において予備的に検討した結果、60℃に加温した水浴中で 15 分間加温した場合、食品擬似溶媒は 60℃になった。また、90℃に加熱した水浴中で 15 分間加熱した場合は、88-89℃程度になった。

*3：試料が壁面につかないように、また、浮かばないように注意すること。

*4：溶出試験操作中は振とう等は行わず静置しておくこと。

*5：チューブの液面よりも水浴の液面が上になるように水浴の水量を調整すること。

*6：各試験所において溶出量を測定する場合、必要量を取り、残りを国立医薬品食品衛生研究所へ送付すること。ただし、少なくとも20 mLは送付すること。

以上

＜参考＞

注：国立医薬品食品衛生研究所における予備検討の結果では、25℃60分間におけるAlの溶出量は10,000～14,000 ng/mL程度、60℃30分間では750～1,400 ng/mL程度、90℃30分間では25000～36,000 ng/mL程度であったことから、その結果を踏まえた測定条件等を例として示している。使用する器具や装置に合わせて適宜変更することで良い。

1．試薬、試液

次に示すものを用いる。原則として各試験所で用意する。

①試薬

・水、酢酸、硝酸：溶出試験と同じ

②試液

・4%酢酸、6%硝酸：溶出試験と同じ

③標準原液

・アルミニウム（Al）標準原液[*1,2]：1000 μg/mL

・ガリウム（Ga）標準原液[*1]：1000 μg/mL

④標準溶液[*3]

・内部標準溶液：Ga標準原液12.5 mLを採り、6%硝酸を加えて25 mLとする(Ga濃度：500 μg/mL)。

・検量線用標準溶液：Al標準原液5 mLを採り、6%硝酸を加えて50 mLとする（Al濃度：100 μg/mL）。この液を6%硝酸で適宜希釈して、100、250、500、750及び1000 ng/mLとしたものを検量線用標準溶液とする。ただし、6%硝酸を0 ng/mLとする。

・検量線用測定溶液：各濃度の検量線用標準溶液10 mLを採り、それぞれに内部標準溶液50 μLを添加する。

*1：富士フイルム和光純薬株式会社等から購入できる。

*2：これらの元素を含む混合溶液を用いても良い。ただし、測定対象とする元素に干渉等の影響がないことを確認すること。

*3：吸着を抑えるため、ガラス器具は極力使用せずPPやPMP製等の器具を用いる。また、あらかじめ1%硝酸等を用いて洗浄する。

2．器具

実際に食品衛生法の規格試験を実施する際に使用しているもの、または今後の使用が見込まれるものを用いる。ただし、長期間使用していない場合は、事前に洗浄等を行う。

3．機器

・誘導結合プラズマ発光分光光度計（ICP-AES）

4．測定溶液の調製

溶出試験後室温に戻した溶液を、10 mL容PP製メスフラスコに、25℃の場合は0.2 mL、60℃

の場合は 2 mL、90℃の場合は 0.2 mL をそれぞれ採り、6%硝酸を加えて 10 mL とする[*1,2]。この液に内標準溶液を 50 µL 加えたものを測定溶液とする[*3]。それぞれのブランク試験溶液についても同様に操作し、得られた溶液をブランク測定溶液とする。

*1：吸着を抑えるため、ガラス器具は極力使用せず PP や PMP 製等の器具を用いる。また、あらかじめ 1%硝酸等を用いて洗浄する。
*2：予備検討の結果を参考に、また、使用する装置の感度に合わせて希釈倍率や調製容量は適宜変えても良い。
*3：測定溶液のフィルターろ過は任意とするが、あらかじめ対象元素が吸着しないことを確認しておくこと。

5. 分析手順

①測定条件

以下に示す以外の測定条件は使用する機器や分析環境に合わせて最適化する。

・測定波長[*1]：396.152 nm (Al)
　　417.206 nm (Ga)

*1：測定波長は WG 内で予備検討した結果を踏まえて一例を示した。それぞれの装置に最適な波長を選ぶこと。なお、Al は 167.07 nm 付近の波長も選択される場合があるが、日間の誤差や感度が不安定であるというデータがあるため選択しない方が良い。

②検量線用測定溶液及び測定溶液の分析

検量線用測定溶液及び測定溶液の分析順例は以下に示す通りとする。

1. 検量線用測定溶液（0、100、250、500、750 及び 1000 ng/mL）
2. ブランク測定溶液（2 点×3 条件）
3. 測定溶液（5 点×3 条件）
4. 検量線用混合測定溶液（500 ng/mL）

注：測定の間に洗浄サンプルを測定しても良い。
注：リンス液には希釈溶媒と同じ 6%硝酸を用いると良い。
注：測定を二日に分けても良い。その場合はそれぞれで検量線用測定溶液を測定すること。

以上

R7「溶出試験操作の精度管理」 結果報告シート１

1. 試験所名、ご担当者名

試験所名		○○○○○○○○○
ご担当者	氏名	○○○○○
	email	・・・・・@・・・・・・・・・・・・

2. 使用した機器

機器 *1	メーカー	型式	開示の可否 *2	
天秤				
水浴				

3. 使用した試薬等

試薬	メーカー	Grade	純度 (%)または濃度
水			
酢酸			
硝酸			

4. 試験全体に対しての感想･コメントなど

*1 測定に使用した機種すべてを記入。

*2 開示してもよいかどうか条件があれば記載

R7「溶出試験操作の精度管理」 結果報告シート２

機関コード	

※機関コードをご入力ください。

試験日	

※日付をご入力ください。複数日可。（例：9/24、25）

１．試料の重量（試験前に試料を秤量し、ご入力ください。）

単位：g

試料	25℃ 60 分	60℃ 30 分	90℃ 30 分
1			
2			
3			
4			
5			

２．その他

気になった点、試験中のトラブルなど

＜その２＞　リサイクルプラスチックに由来する玩具等のハロゲン系難燃剤に関する調査

研究協力者　佐藤　環　　福岡県保健環境研究所
研究協力者　水口智晴　　（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者　尾崎麻子　　（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者　岸　映里　　（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者　浅川大地　　大阪市立環境科学研究センター
研究協力者　柿並正剛　　大阪市立環境科学研究センター

A. 研究目的

近年、資源循環の推進や法規制の強化を受け、リサイクルプラスチックの利用が拡大している。プラスチック製品には、機能性を付与する可塑剤、難燃剤等の添加剤が意図的に配合されている。また、使用・廃棄過程で洗剤や土壌等の外部環境由来の化学物質が非意図的に混入する場合もある。リサイクルの過程でこれらが除去されずに残留すれば、製品の安全性を損ない、健康被害を引き起こすリスクとなりうる。

このような背景を踏まえて、令和 6 年度に、リサイクルプラスチックを材料とした玩具に含まれる有害元素によるリスクの把握と国内における規制の必要性について検証するため、リサイクルプラスチックが使用されている可能性のある玩具等 12 検体を対象に元素含有量の調査を実施した。その結果、5 検体から臭素（Br）及び塩素（Cl）が検出され、ハロゲン系難燃剤（臭素系または塩素系）を含有するプラスチックが使用されている可能性が示唆された[1]。

臭素系難燃剤であるポリ臭素化ジフェニルエーテル類（PBDEs）やヘキサブロモシクロドデカン類（HBCDDs）、塩素系難燃剤であるデクロラン及びデクロランプラス（DP）は、かつて様々な製品に使用されてきたが、生物蓄積性や毒性への懸念から、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）により、原則として製造・使用が禁止されている[2]。また、同じく臭素系難燃剤であるテトラブロモビスフェノール A（TBBPA）についても、欧州連合では WEEE 指令[3]の対象物質としてリサイクル時の分別が求められており、TBBPA を含有するプラスチックは他のプラスチックと分別して適切に処理する必要がある。さらに TBBPA は REACH 規則では高懸念物質（SVHC）の候補リスト[4]に追加収載されている。これらの難燃剤は、国内においても、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）や化学物質排出把握管理促進法（化管法）において規制及び監視されている。一方、食品衛生法においては、器具・容器包装のポジティブリストに収載されていないことから、これらの物質の使用は認められていない。また、玩具の規格においては難燃剤の使用は想定されておらず、含有量に関する規格も設定されていない。

リサイクルが推進されている背景から、リサイクルプラスチックを材料として製造された玩具が国内に流通していると推察される。しかしながら、これらには有害な化学物質が意図せず含まれている可能性があり、その実態調査を通じた現状の把握と国内における規制の必要性について検証することが求められる。したがって、玩具におけるハロゲン系難燃剤の含有実態を把握することは、製品を安全に使用する上で極めて重要である。

そこで本研究では、リサイクルプラスチックに由来すると考えられる玩具中のハロゲン系難燃剤について、まず含有の有無を確認するため

に定性分析を実施した。その結果、難燃剤の含有が確認されたことから、含有量調査に向けた前処理操作の検討を実施した。

B．研究方法

１．試料

令和 6 年度に実施した蛍光 X 線（XRF）分析の結果、塩素または臭素が高濃度（100 μg/g 以上）で検出された 5 検体（表 1）を試料とした[1)]。XRF 分析は、EDX-8100（島津製作所製）を用いて、RoHS、ハロゲン、アンチモンのスクリーニング分析キット（島津製作所製）により行った。なお、複数の材質や色で構成される玩具については、リサイクルプラスチックが使用された可能性が高いと推測された黒色プラスチック部分を分析対象とした。

２．試薬等

１）試薬

アセトン：関東化学株式会社製、ダイオキシン分析用

トルエン、メタノール：富士フイルム和光純薬株式会社製、ダイオキシン分析用

アセトニトリル：富士フイルム和光純薬株式会社製、LC/MS 用

蒸留水：関東化学株式会社製、LC/MS 用

1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：富士フイルム和光純薬株式会社製、HPLC 用

２）標準品

Dechlorane（Dec）（純度: 98.9%）：Accu standard 製、環境分析用

Dec 602（純度: 95%）、Dec 603（純度: 98%）、Dec 604（純度: 95%）：Santa Cruz 社製、環境分析用

$^{13}C_{10}$-Dec（100 μg/mL in nonane, 純度: 98%）、$^{13}C_{10}$-Dec 602（100 μg/mL in nonane, 純度: 97%）、*syn*-DP（100 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、*anti*-DP（100 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、$^{13}C_{10}$-*syn*-DP（100 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、$^{13}C_{10}$-*anti*-DP（100 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、α-HBCDD（50 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、β-HBCDD（50 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、γ-HBCDD（50 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、$^{13}C_{12}$-α-HBCDD（50 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、$^{13}C_{12}$-β-HBCDD（50 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、$^{13}C_{12}$-γ-HBCDD（50 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、TBBPA（50 μg/mL in toluene, 純度: 98%）、$^{13}C_{12}$-TBBPA（50 μg/mL in toluene, 純度: 98%）：Cambridge Isotope Laboratories 製、環境分析用

Chlordene Plus（CP；50 μg/mL in toluene, 純度: >98%）、$^{13}C_{12}$-2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl（$^{13}C_{12}$-PentaCB (#111)；2.0 μg/mL in nonane, 純度: >98%）、γ-HBCDD-d_{18}（50 μg/mL in toluene, 純度: >98%）：Wellington Laboratories 製、環境分析用

BFR-CS5（unlabeled, 100～1,000 ng/mL in toluene, 純度: >96%）、BFR-LCS（$^{13}C_{12}$-labeled, 100～1,000 ng/mL in toluene, 純度: >98%）、BFR-ISS（$^{13}C_{12}$-labeled, 200～1,000 ng/mL in toluene, 純度: >98%）：Wellington Laboratories 製、PBDEs 分析用混合標準液

３）標準溶液の調製

HBCDDs 混合標準溶液（100 ng/mL）：α-HBCDD（50 μg/mL）、β-HBCDD（50 μg/mL）、γ-HBCDD（50 μg/mL）をトルエンで混合・希釈して調製した。

TBBPA（50 μg/mL）をトルエンで混合・希釈し TBBPA 標準溶液（100 ng/mL）を調製した。

デクロラン類混合標準溶液（100 ng/mL）：Dec、Dec 602、Dec 603 及び Dec 604 を各々10 mg 秤量し、トルエンで 10 mL に定容して各 1 μg/mL の標準溶液とした。Dec、Dec 602、Dec 603、Dec 604 標準溶液（1 μg/mL）、*syn*-DP（100 μg/mL）、*anti*-DP（100 μg/mL）CP（50

μg/mL）をトルエンで混合・希釈して調製した。

$^{13}C_{12}$-HBCDDs 混合標準溶液（100 ng/mL）（添加用標準溶液①）：$^{13}C_{12}$-α-HBCDD（50 μg/mL）、$^{13}C_{12}$-β-HBCDD（50 μg/mL）、$^{13}C_{12}$-γ-HBCDD（50 μg/mL）をトルエンで混合・希釈して調製した。

$^{13}C_{12}$-TBBPA 標準溶液（100 ng/mL）（添加用標準溶液②）：$^{13}C_{12}$-TBBPA（50 μg/mL）をトルエンで希釈して調製した。

$^{13}C_{10}$-デクロラン類混合標準溶液（100 ng/mL）（添加用標準溶液③）：$^{13}C_{10}$-Dec（100 μg/mL）、$^{13}C_{10}$-Dec 602（100 μg/mL）、$^{13}C_{10}$-*syn*-DP（100 μg/mL）、$^{13}C_{10}$-*anti*-DP（100 μg/mL）をトルエンで混合・希釈して調製した。

内部標準溶液：$^{13}C_{12}$-PentaCB(#111)（2.0 μg/mL）及び γ-HBCDD-d_{18}（50 μg/mL）をトルエンで混合・希釈して $^{13}C_{12}$-PentaCB (#111)が 200 ng/mL、γ-HBCDD-d_{18} が 1 μg/mL の混合標準溶液を調製した。

３．機器及び分析条件

１）ガスクロマトグラフ・高分解能型質量分析計 (GC/HRMS)

GC/HRMS は Thermo Fisher Scientific 社製の TRACE 1310/Double Focusing Sector Mass Spectrometer を使用した。表 2 に示す条件でデクロラン類を、表 3 に示す条件で PBDEs を測定した [5]。

２）液体クロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計 (LC-MS/MS)

LC-MS/MS は Waters 社製の Acquity UPLC H-Class Plus Binary/Xevo TQ-XS を用いた。表 4 に示す条件で HBCDDs 及び TBBPA を測定した [5]。

４．分析対象物質

本研究では、以下のハロゲン系難燃剤を分析対象とした。なお、PBDEs に関して、異性体名は国際純正・応用化学連合（IUPAC）が定める番号を用いて「同族体略号（# 番号）」で表記する。

臭素系難燃剤（39 種類）: TriBDEs（#17、28、30）、TetraBDEs（#47、49、66、71、77）、PentaBDEs（#85、99、100、119、126）、HexaBDEs（#138、139、140、153、154、156、169）、HeptaBDEs（#171、180、183、184、191）、OctaBDEs（#196、197、201、203、204、205）、NonaBDEs（#206、207、208）、DecaBDE（#209）、HBCDDs（α-、β-、γ-）、TBBPA

塩素系難燃剤（7 種類）: Dec、Dec 602、Dec 603、Dec 604、Chlordene plus、*syn*-DP、*anti*-DP

５．定性分析用の試験溶液の調製

IEC 62321 で示された方法 [6,7] に準じて抽出を行った。すなわち、2～3 mm に細切した試料約 0.5 g を量り採り、トルエンを用いてソックスレー抽出を行った。抽出液を減圧濃縮してトルエンで 50 mL に定容し、遠心分離（3,000 rpm、10 分間）して得られた上清を GC/HRMS 用測定溶液とした。上清を一部分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、等倍でアセトニトリルを加えて溶解したものを LC-MS/MS 用測定溶液とした。試料を用いずに、同様に操作して得られた溶液をブランク試験溶液とした。

６．定量分析用の前処理方法の検討

前項で得たソックスレー抽出液を用いて以下の検討を行った。

１）貧溶媒添加による沈殿の有無

ソックスレー抽出液（No.7）1 mL に対し、等倍、4 倍及び 9 倍量の溶媒（メタノールまたはアセトン）を添加し、沈殿の有無を目視により確認した。

２）貧溶媒添加時の目的物質の回収率

BFR-LCS 及び添加用標準溶液①～③をマイク

ロシリンジで各 10 μL 分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、ソックスレー抽出液（No.7）0.1 mL を用いて溶解した。次に、この溶液に対して等倍、4倍、9倍量の貧溶媒（メタノールまたはアセトン）を添加し、よく攪拌した。遠心分離（3,000 rpm、 5 分間）して沈殿を除去した後、シリンジスパイクとして BFR-ISS 及び内部標準溶液を各 5 μL 添加し、GC-HRMS 用測定溶液とした。この溶液を 0.1 mL 分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、0.1 mL のアセトニトリルを加えて溶解したものを LC-MS/MS 用測定溶液とした。ソックスレー抽出液の代わりにトルエンを用いて、同様の操作で調製した溶媒標準溶液との対比により、本操作条件の回収率を 1 点検量にて算出した。

3）貧溶媒添加によるマトリックス効果への影響

ソックスレー抽出液（No.7）0.5 mL に対して等倍、4 倍及び 9 倍量の貧溶媒（メタノールまたはアセトン）を添加してよく混合し、遠心分離により沈殿を除去して 3 種の上清を得た。一方、BFR-LCS 及び添加用標準溶液①～③をマイクロシリンジで各 10 μL 分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した。これに先に得られた 3 種の上清をそれぞれ 0.2 mL、0.5 mL 及び 1 mL を加えて溶解した。シリンジスパイクとして BFR-ISS 及び内部標準溶液を各 5 μL 添加したものを GC-HRMS 用マトリックス標準溶液とした。この溶液を 0.1 mL 分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、0.1 mL のアセトニトリルを加えて溶解したものを LC-MS/MS 用マトリックス標準溶液とした。ソックスレー抽出液の代わりにトルエンを用いて、同様の操作で調製した溶媒標準溶液との対比により、マトリックス効果を 1 点検量にて算出した。貧溶媒添加処理を行わない抽出液についても同様に調製を行った。

C．研究結果及び考察

１．定性分析

１）臭素系難燃剤の定性

臭素系難燃剤については、Tri～DecaBDEs（各同族体はセミコロンで区切った：#17、28、30；47、49、66、71、77；85、99、 100、119、126；138、139、140、153、154、156、169；171、180、183、184、191；196、197、201、203、204、205；206、207、208；209） 、HBCDDs（α-、β-、γ-）及び TBBPA を対象として定性分析を行った。PBDEs の標準溶液、ブランク試験溶液及び各試料の試験溶液の SIM クロマトグラムを図 1-1～図 1-7 に、HBCDDs の標準溶液、ブランク試料及び各試料の SRM クロマトグラムを図 2 a)～g) に、TBBPA の標準溶液、ブランク試験溶液及び各試料の試験溶液の SRM クロマトグラムを図 3 a)～g)に示した。ブランク試料では、妨害となるピークはクロマトグラム上に確認されなかった。

試験溶液の定性分析結果を表 5 に示す。表 5 では、S/N>3 で検出された物質に「○」を表記した。また、昨年度実施した XRF 分析 [1]による Br の測定値を併せて示した。No.7 及び No.8 では臭素含有量は比較的低値であったものの、No.7 では主に Hepta 体及び Nona 体（高臭素化体）の PBDEs 及び TBBPA が、No.8 では Hexa 体～Deca 体のより広範な PBDEs 及び TBBPA が検出された。これらの結果から、検出された臭素はこれら難燃剤に由来する可能性が示唆された。試料 No.9 及び No.10 では Tetra 体から Deca 体まで広範な PBDEs が検出されたほか、HBCDDs（α-、β-、γ-）も確認された。特に XRF 分析において Br 含有量が高値（1,758 μg/g）を示した No.9 は、臭素系難燃剤を含む臭素系化合物が含有されていると考えられた。

また、TBBPA は複数の試料から検出された。TBBPA は電子機器等の合成樹脂製品に広く使用されていることが知られているが [8]、食品用

途での使用は認められていない。したがって、電子機器等に由来するものと考えられた。

このように、試料No.7～10は複数の臭素系難燃剤が混在していることから、多種の使用済み製品を回収材料としたリサイクルプラスチックが使用された可能性が高いと考えられた[9]。

一方、No.15 では今回対象とした臭素系難燃剤は検出されなかった。

２）塩素系難燃剤の定性

塩素系難燃剤については、Dec、Dec 602、Dec 603、Dec 604、CP、*syn*-DP 及び *anti*-DP を対象として定性分析を行った。デクロラン類の標準溶液、ブランク試験溶液及び各試料の試験溶液の SIM クロマトグラムを図 4-1～4-7 に示した。ブランク試料では、妨害となるピークはクロマトグラム上に確認されなかった。

試験溶液の定性結果を表 6 に示した。表 6 には、S/N>3 で検出された物質に「○」を表記した。また、昨年度実施した XRF 分析[1]による Cl の測定値を併せて示した。試料 No.8～No.10 では，*syn*-および*anti*-DP が検出された。特に No.9 および No.10 では，Dec 602 および Dec 604 も併せて検出されており，複数の塩素系難燃剤の存在が確認された。このことから、No.9 及び No.10 は複数の塩素系難燃剤を含むリサイクル由来材料である可能性が高いと考えられた。一方、No.8 では *syn*-DP 及び *anti*-DP のみが検出された。Cl 含有量は 1,550 μg/g であり，DP 由来の塩素である可能性が示唆された。Cl 含有量が 46 μg/g と比較的低値であった No.7 では、今回対象とした塩素系難燃剤の検出は認められなかった。また、No.15 では、Cl 含有量が 1,165 μg/g と比較的高値を示した一方で、対象物質は検出されなかった。このことから、本試料には分析対象以外の塩素系化合物が含有されている可能性が示唆された。

２．定量分析に向けた前処理方法の検討

定性分析の結果を踏まえ、今後の定量分析に向けた前処理法の検討を行った。トルエンを用いたソックスレー抽出により、プラスチック由来のオリゴマー等が抽出液中に共抽出され、測定時のマトリックス効果の原因となる可能性がある。そこで、試料マトリックスの影響の低減及び分析機器への負荷軽減を目的として、抽出液に対する前処理方法として貧溶媒添加の有効性を検討した。

まず、貧溶媒添加によるマトリックス成分の除去効果を評価するため、沈殿生成の有無を目視により確認した。メタノール添加処理を行った結果を図 5 a)に、アセトン添加処理を行った結果を図 5 b)に示した。いずれの条件においても沈殿の生成が確認され、プラスチック由来のオリゴマー等の試料マトリックスの除去に有効であることが示唆された。

貧溶媒添加による前処理が分析対象物質の回収率に与える影響を評価するため、抽出液に貧溶媒（メタノールまたはアセトン）を添加した際の各分析対象物質の ^{13}C 安定同位体標識体の回収率を比較した（表 7）。試料由来の分析対象物質と区別するため、安定同位体で標識した標準物質を添加し、その回収率に基づき評価を行った。全体として、多くの物質で回収率は概ね 80～120%の範囲に収まっており、貧溶媒添加による大きな損失は認められなかった。特に PBDEs 及び HBCDDs では、いずれの条件においても比較的安定した回収率を示しており、本操作がこれら化合物の定量に大きな影響を与えないことが確認された。

一方で、溶媒の種類及び添加量による影響も一部で認められた。メタノールを添加した場合は、抽出液に 4 倍量のメタノールを添加した条件において、$^{13}C_{12}$-Penta-BDE（#126）や $^{13}C_{10}$-Dec 602 で 120%以上の値を示した。これはマトリックス効果や測定機器の感度変動に起因する可能性がある。一方、アセトンを添加した場合

では比較的安定した回収率が得られる傾向が認められた。

表 8 は、抽出液及び貧溶媒（メタノールまたはアセトン）の各溶媒組成におけるマトリックス効果を溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液の強度（MatrixSTD/STD、%）として評価した結果であり、100%を基準としてイオン化抑制または促進の程度を示した。試料由来の分析対象物質と区別するため、安定同位体で標識した標準物質を添加し、その回収率に基づき評価を行った。全体として、多くの物質は 80～120%の範囲に収まっていた。特に PBDEs 及び HBCDDs については、貧溶媒添加を行わない場合を含むいずれの条件でも概ね安定した値を示しており、貧溶媒添加によるマトリックス効果の軽減は見られなかった。TBBPA や *syn*-DP は一部条件で 70%前後まで低下しており、他の異性体と比較してマトリックスの影響を受けやすい傾向が認められた。アセトン添加処理を行った場合は、70.3～119.0%であり、メタノール添加処理の場合（71.5～131.7%）と比較してマトリックスの影響をやや受けにくい傾向があった。以上より、貧溶媒添加はマトリックス低減に一定の効果を有するが、化合物及び溶媒条件によりイオン化効率が変動することが確認された。なお、*syn*-DP を除く分析対象物質については、貧溶媒添加を行わなくてもマトリックスの影響は受けないと考えられた。一方で、貧溶媒処理を適用する場合は、アセトンを用いて、抽出液に対して等倍から 4 倍量程度の条件が適切であると考えられた。

本検討条件では多くの物質でマトリックス効果が比較的小さかったことから、サロゲートによる補正を行わない定量法を採用しても大きな影響は生じない可能性が示唆された。一方で、TBBPA や *syn*-DP では感度の変動が認められたことから、現状では内部標準法による定量が望ましいと考えられた。

D. 結論

リサイクルプラスチックに由来すると考えられる玩具中のハロゲン系難燃剤の定性分析と含有量調査に向けた前処理操作の検討を実施した。

ハロゲン系難燃剤の定性分析では、一部の試料で、PBDEs、HBCDDs、TBBPA 及びデクロラン類が多く検出され、複数種の難燃剤が含有されていることが明らかとなった。これらの試料は、単一用途由来ではなく、混合されたリサイクル材に由来する可能性が高いと考えられた。

定量分析に向けた前処理法の検討では、貧溶媒添加によりオリゴマー由来と考えられる沈殿の生成が認められ、試料マトリックスの除去に有効であることが確認された。回収率は概ね良好であり、顕著なマトリックス効果もなかったが、TBBPA や *syn*-DP では一部条件で影響が認められた。以上より、貧溶媒添加は有効な前処理法であると考えられた。また、現状では、定量精度確保のために内部標準法の適用が重要であると考えられた。

今後は、分析法の妥当性確認を実施した上で、ハロゲン系難燃剤の含有量調査を実施する必要がある。さらに、その結果を踏まえ、乳幼児のばく露評価に資する溶出量に関する検討が必要だと考えられる。

E. 参考文献

1) 六鹿元雄、令和 6 年度食品衛生基準科学研究費補助金 食品安全科学研究事業食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 総括・分担研究報告書、2025
2) STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS) TEXT AND ANNEXES (revised in 2023)
3) An official website of Europian Union (https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2012/19/oj)（令和 8 年 3 月 25 日時点）

4) ECHA Website homepage (https://echa.europa.eu/registry-of-svhc-intentions/-/dislist/details/0b0236e186f70922)（令和 8 年 3 月 25 日時点）
5) T. Sato et al., Food Science and Technology Research, 29, 347-356, 2023.
6) IEC62321-6:2015（Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatograhy -mass spectrometry）
7) IEC 62321-9:2021（Hexabromocyclododecane in polymers by chromatography-mass spectrometry）
8) E.S. Okeke et al., Journal of Environmental Chemical Engineering, 14(1), 120797, 2026
9) T. Andrew et al., Science of The Total Environment, 601-602, 374-379, 2017

表 1　分析対象試料

No.*	試料名	材質	リサイクル材使用の記載有無	製造国
7	ままごとセット	PP（黒色部分）	-	中国
8	万華鏡	PP（黒色部分）	-	中国
9	けんだま	PS（黒色部分）	-	中国
10	おまわりさん	PS（黒色部分）	-	中国
15	シャベル	PP+PE	○	デンマーク

PP: ポリプロピレン、PS: ポリスチレン、PE: ポリエチレン

* 令和6年度の分析試料No.[1)]

表 2　GC/HRMS によるデクロラン類の分析条件

GC conditions	
GC	Thermo Fisher Scientific TRACE 1310
Column type	Rtx-1614 (Restek, 0.25mm×15m, 0.1 μm)
Injection	Pulsed Splitless (120 kPa, 1 min)
Injection volume	1 μL
Injector temperature	280 ℃
Carrier gas（Flow rate）	He (1.0 mL/min)
Oven temperature program	120 ℃ (1 min) – 20 ℃/min – 210 ℃ – 10 ℃/min – 300 ℃ (8.5 min)
MS conditions	
MS	Thermo Fisher Scientific Double Focusing Sector Mass Spectrometer
Ionization mode	EI positive
Electron energy	45 eV
Source temperature	280 ℃
Resolution	10,000
Target masses	
Dec, Dec 602, DPs, CP	271.8102, 273.8072
Dec 603	262.8570, 264.8540
Dec 604	419.7006, 417.7026
$^{13}C_{10}$-Dec, Dec 602, DPs	276.8269
$^{13}C_{12}$-PentaCB 111	337.9207

表 3　GC/HRMS による PBDEs の分析条件

GC conditions	
GC	Thermo Fisher Scientific TRACE 1310
Column type	Rtx-1614 (Restek, 0.25mm×15m, 0.1 μm)
Injection	Pulsed Splitless (120 kPa, 1 min)
Injection volume	1 μL
Injector temperature	280 ℃
Carrier gas（Flow rate）	He (1.0 mL/min)
Oven temperature program	120 ℃ (1 min) – 20 ℃/min – 210 ℃ - 10 ℃/min - 300 ℃ (8.5 min)
MS conditions	
MS	Thermo Fisher Scientific Double Focusing Sector Mass Spectrometer
Ionization mode	EI positive
Electron energy	45 eV
Source temperature	280 ℃
Resolution	10,000
Target masses	
TriBDE	405.8027, 407.8006
TetraBDE	485.7111, 483.7132
PentaBDE	563.6216, 565.6196
HexaBDE	483.6955, 485.6934 $[M-2Br]^+$
HeptaBDE	561.6060, 563.6039 $[M-2Br]^+$
OctaBDE	641.5145, 643.5124 $[M-2Br]^+$
NonaBDE	719.4250, 721.4230 $[M-2Br]^+$
DecaBDE	799.3335, 797.3355 $[M-2Br]^+$
$^{13}C_{12}$-TriBDE	417.8429
$^{13}C_{12}$-TetraBDE	497.7514
$^{13}C_{12}$-PentaBDE	575.6619
$^{13}C_{12}$-HexaBDE	495.7357 $[M-2Br]^+$
$^{13}C_{12}$-HeptaBDE	573.6462 $[M-2Br]^+$
$^{13}C_{12}$-OctaBDE	653.5547 $[M-2Br]^+$
$^{13}C_{12}$-NonaBDE	731.4652 $[M-2Br]^+$
$^{13}C_{12}$-DecaBDE	811.3737 $[M-2Br]^+$

表 4　LC/MS/MS による HBCDDs 及び TBBPA の分析条件

LC conditions	
LC	Waters Acquity UPLC H-Class Plus Binary
Column	Waters Acquity UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm)
Column temperature	40 ℃
Injection volume	2 μL
Mobile phase	A: 2mM Ammonium acetate aqueous solution B: Acetonitrile 0 min A:B = 45:55 0 → 8 min A: 45 → 5, B: 55 → 95, linear gradient 8 → 14 min A:B = 5:95 14 → 15 min A: 5 → 45, B: 95 → 55, linear gradient 15 → 20 min A:B = 45:55
Flow rate	0.2 mL/min
MS condition	
MS	Waters Xevo TQ-XS
Ionization mode	ESI-Negative
Scan type	SRM
Desolvation temperature	400 ℃
Capillary voltage	1.0 kV
SRM transition	
HBCDD	638.6 > 78.9 (quantifier ion), 640.6 > 78.9 (qualifier ion)
$^{13}C_{12}$-HBCDD	650.7 > 78.9 (quantifier ion), 652.7 > 78.9 (qualifier ion)
TBBPA	542.7 > 445.4 (quantifier ion), 542.7 > 79.0 (qualifier ion)
$^{13}C_{12}$-TBBPA	554.7 > 429.0 (quantifier ion), 554.7 > 79.0 (qualifier ion)
HBCDD-d_{18}	658.7 > 78.9

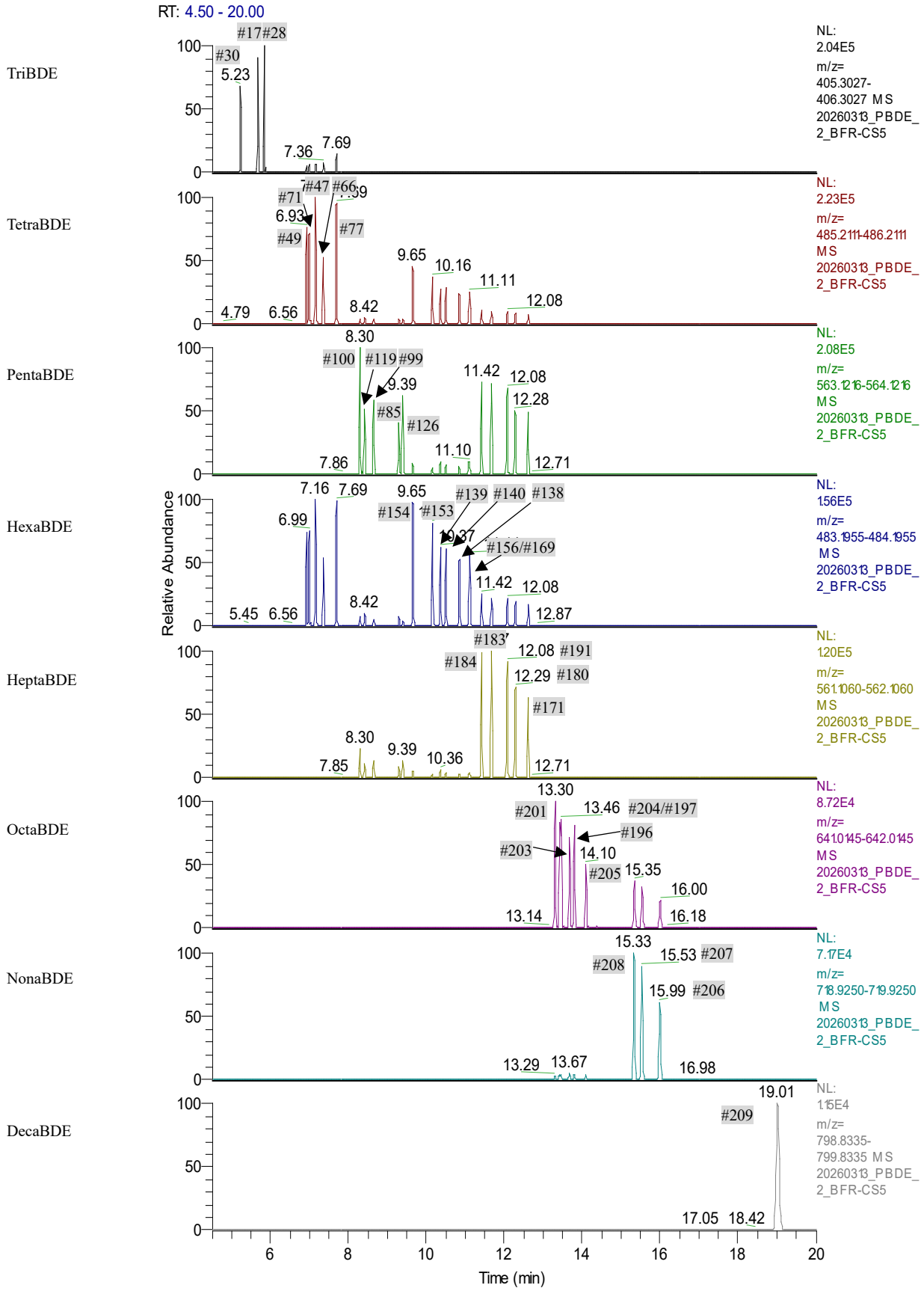


図 1-1　PBDEs の SIM クロマトグラム（標準溶液　40～400 ng/mL）

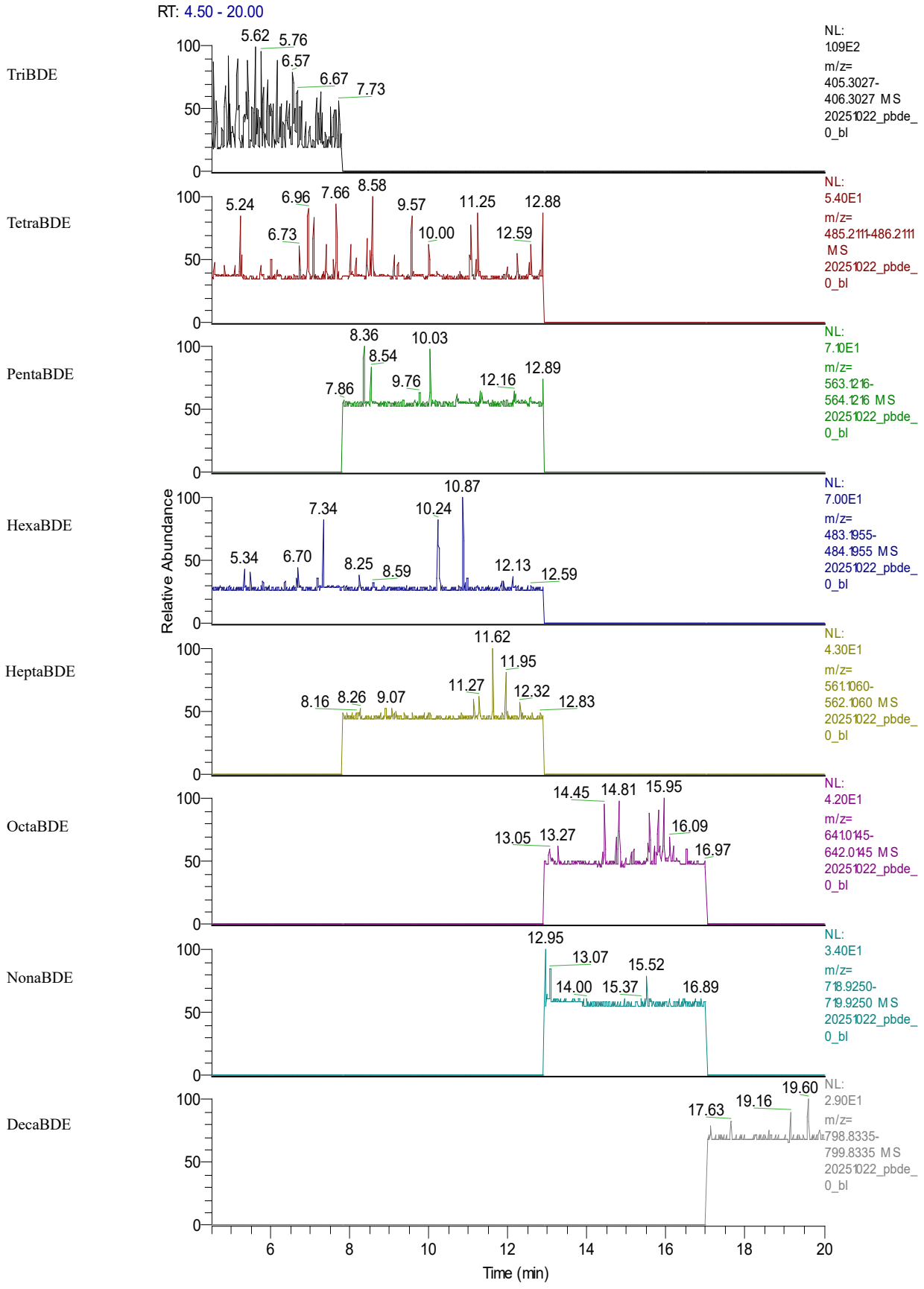


図 1-2　PBDEs の SIM クロマトグラム（ブランク試料）

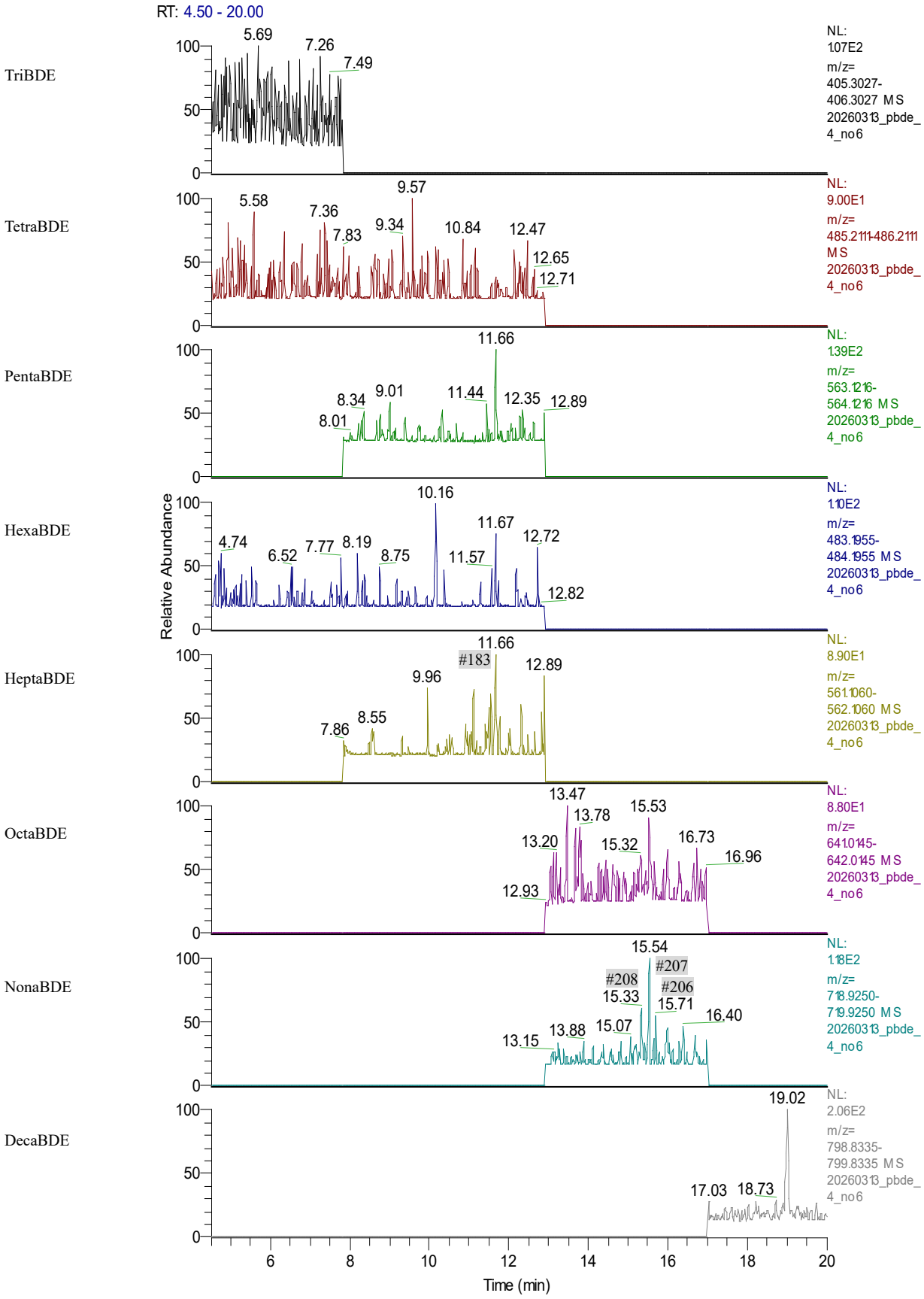


図 1-3　PBDEs の SIM クロマトグラム（試料 No.7）

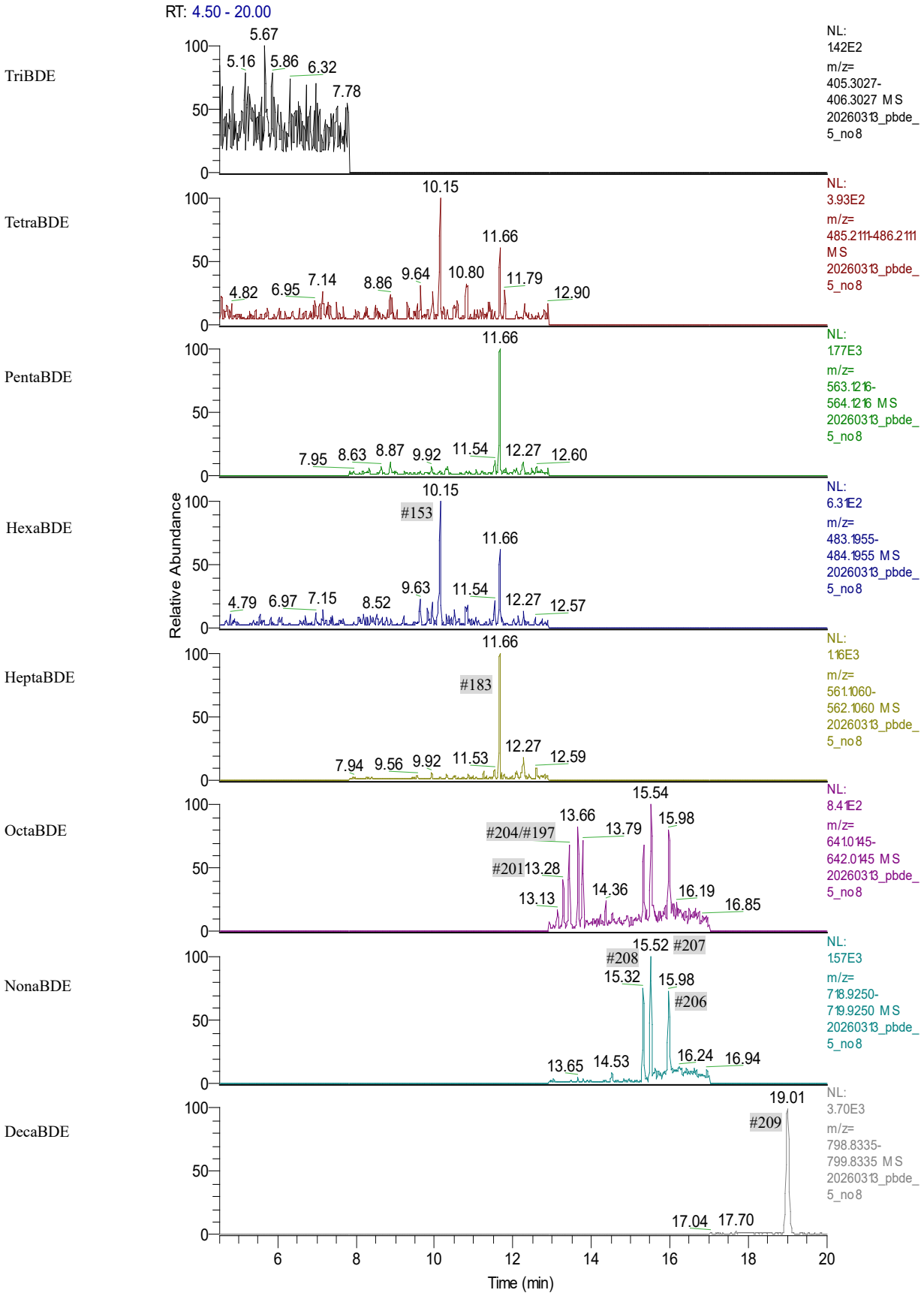


図 1-4　PBDEs の SIM クロマトグラム（試料 No.8）

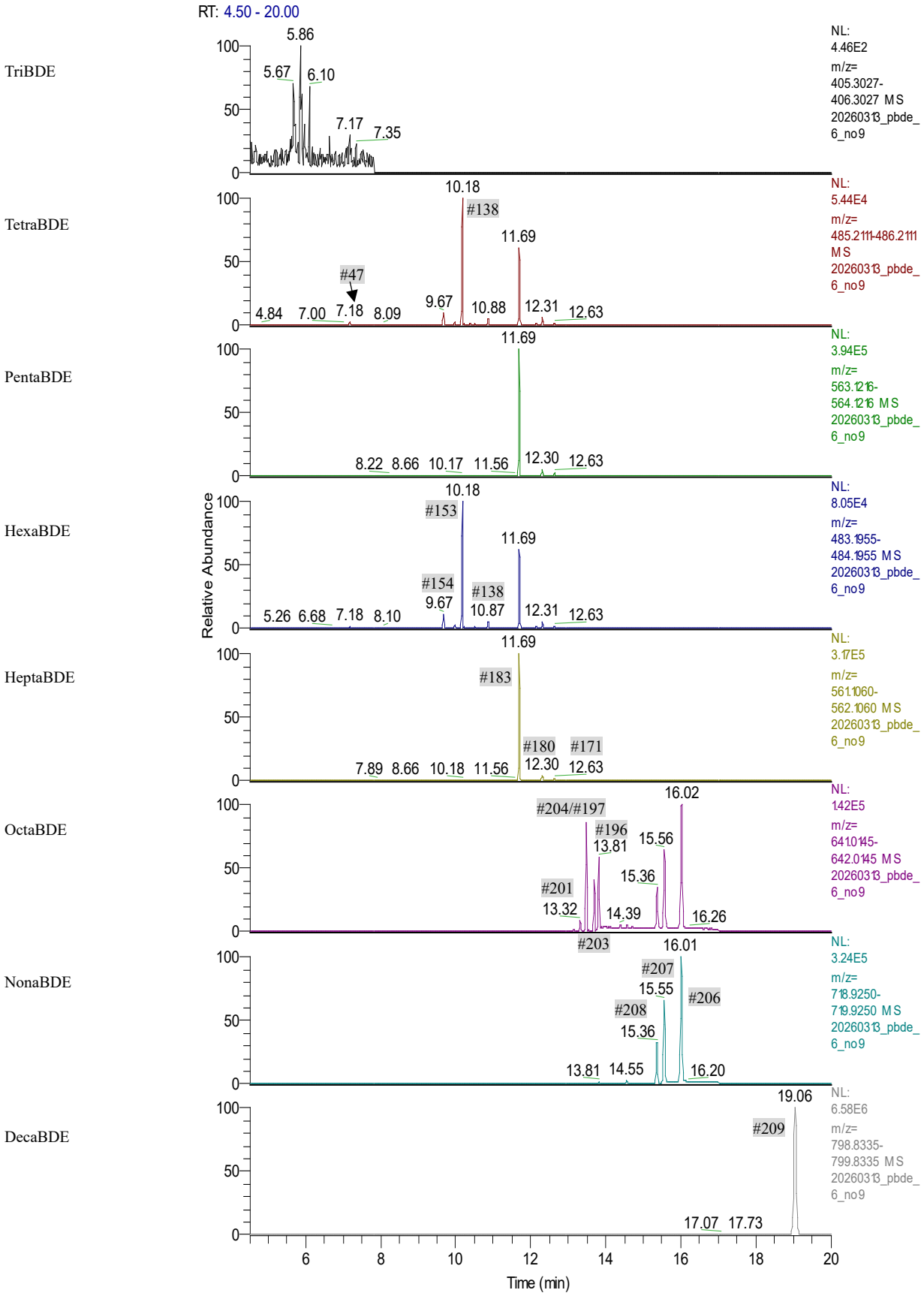


図 1-5　PBDEs の SIM クロマトグラム（試料 No.9）

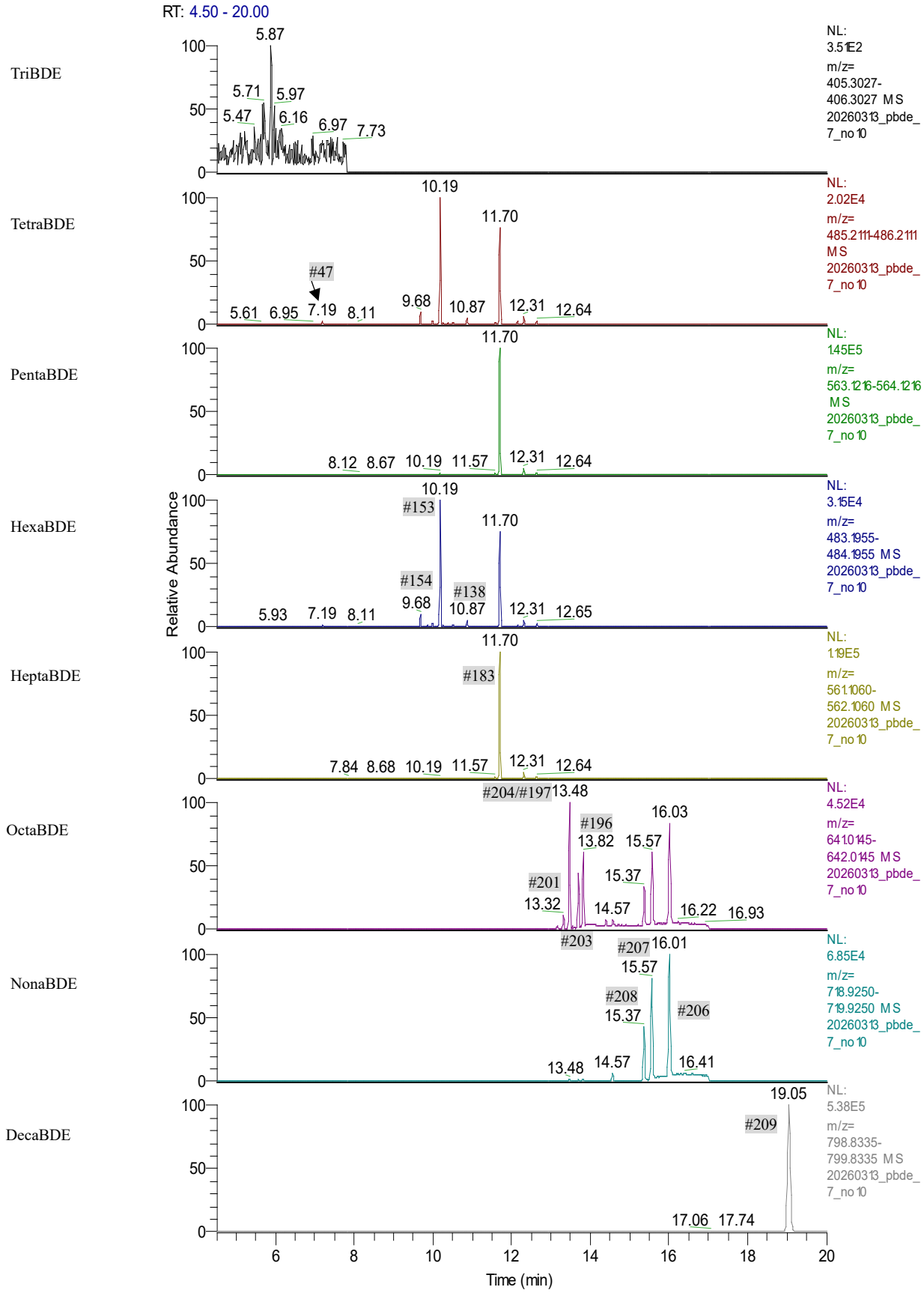


図 1-6　PBDEs の SIM クロマトグラム（試料 No.10）

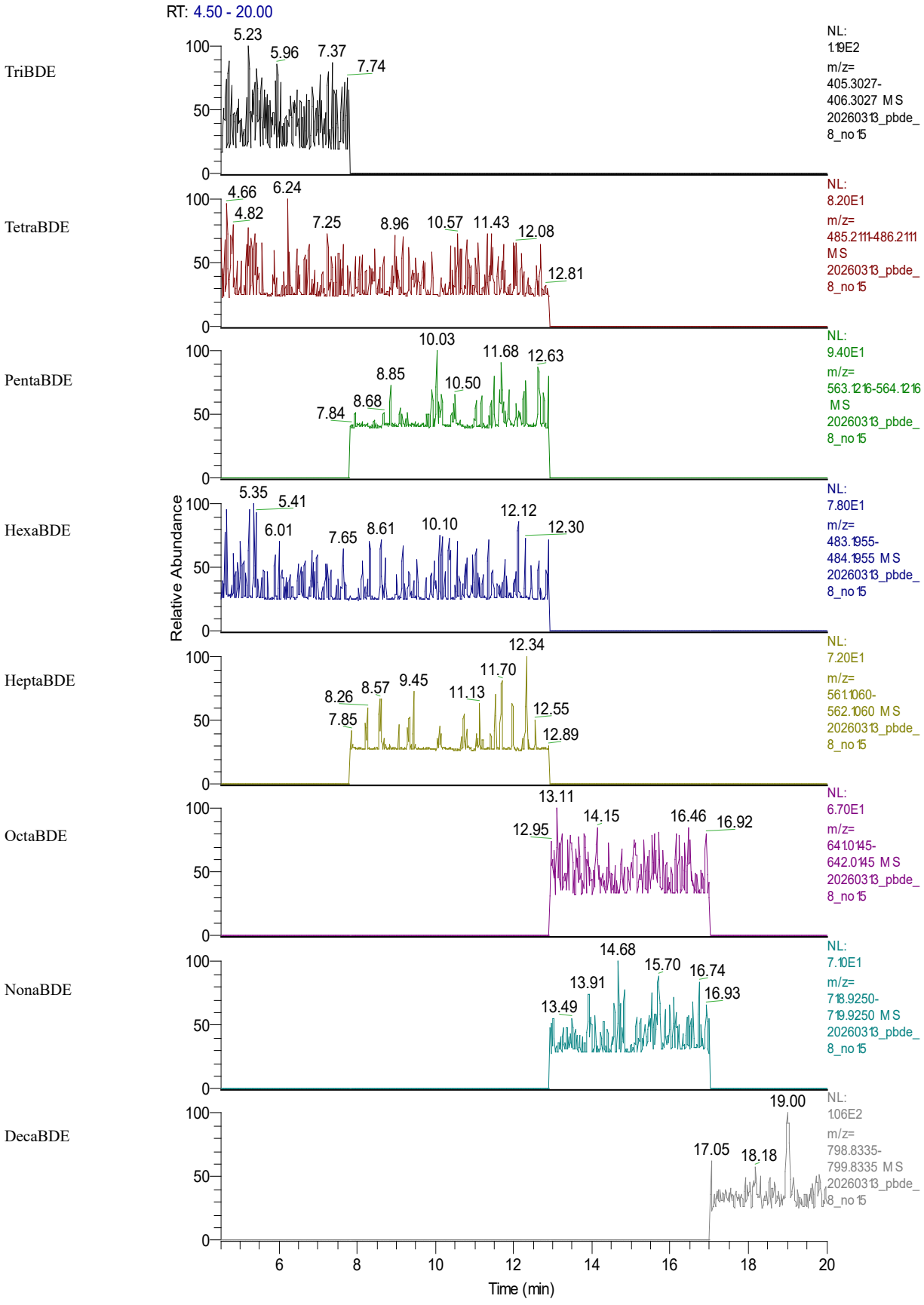
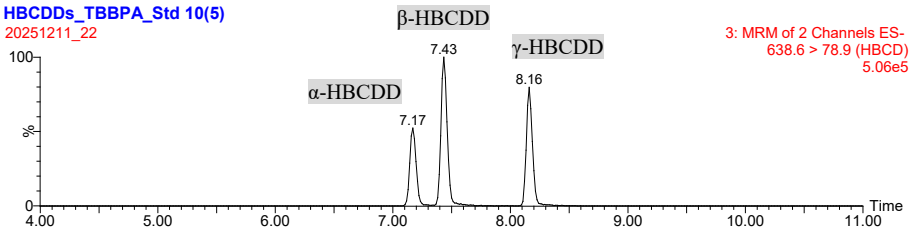
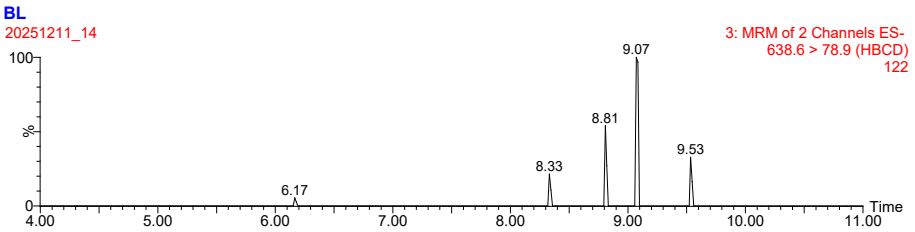


図 1-7　PBDEs の SIM クロマトグラム（試料 No.15）

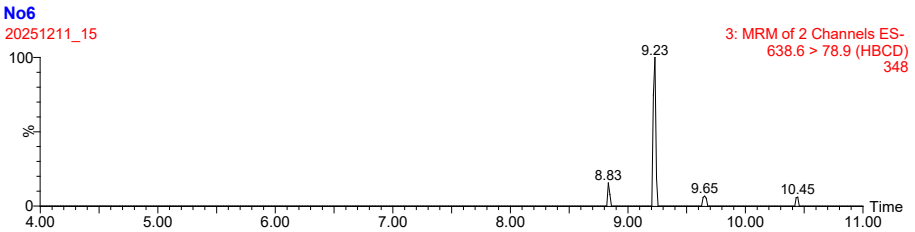
a) 標準溶液（10 ng/mL）



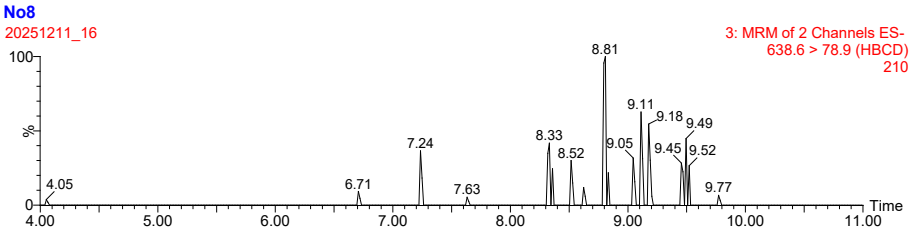
b) ブランク試料



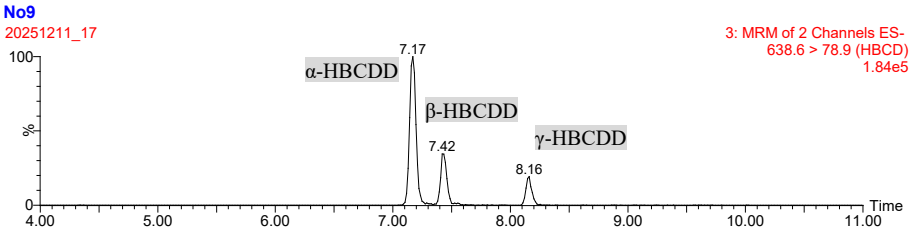
c) 試料　No.7



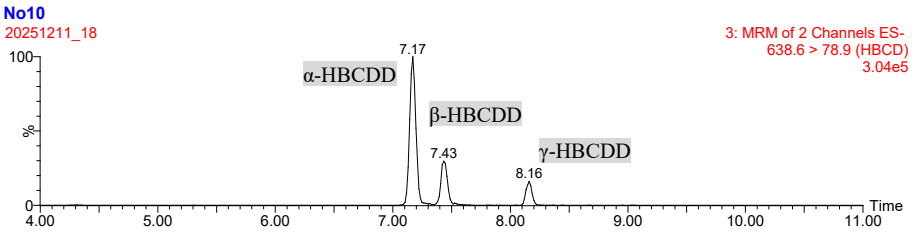
d) 試料　No.8



e) 試料　No.9



f) 試料　No.10



g) 試料　No.15

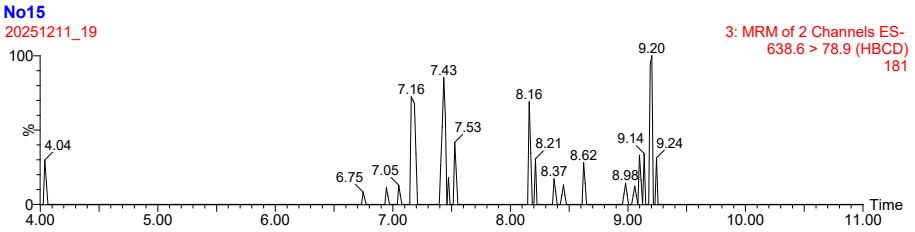
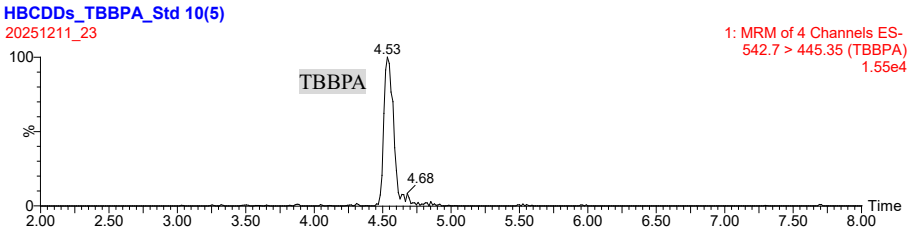
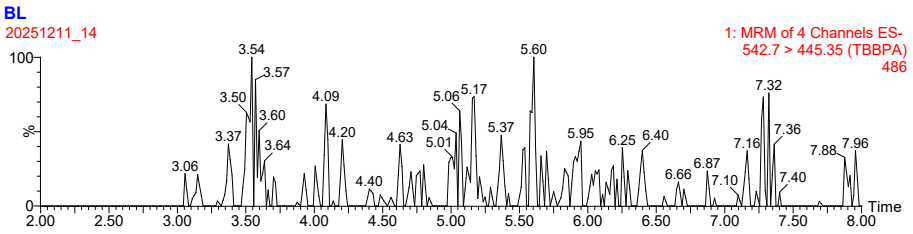


図 2　HBCDDs の SRM クロマトグラム

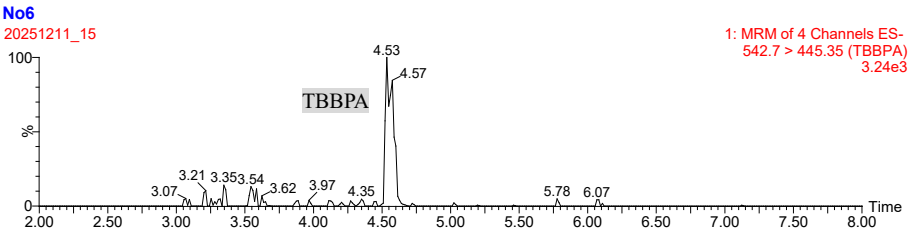
a) 標準溶液（10 ng/mL）



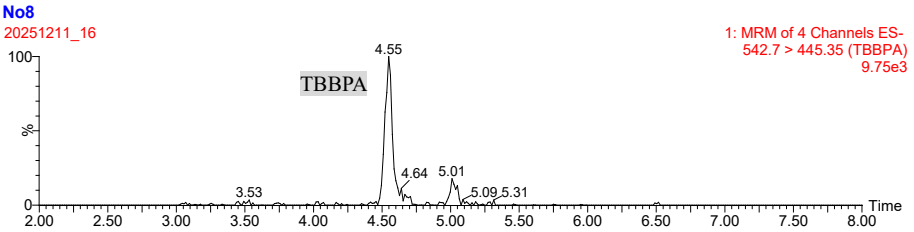
b) ブランク試料



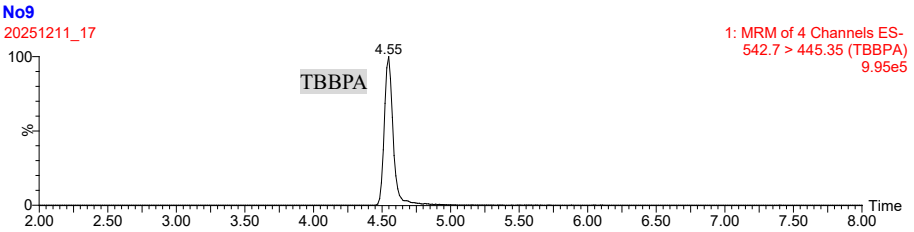
c) 試料　No.7



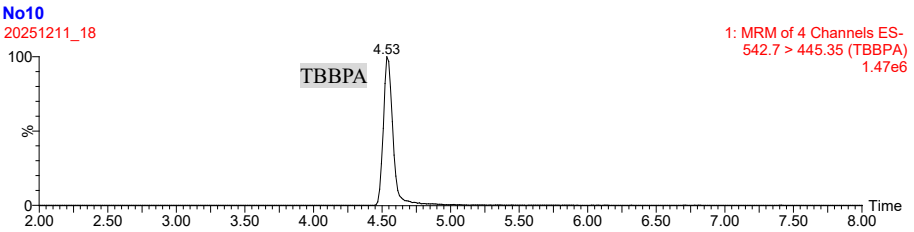
d) 試料　No.8



e) 試料　No.9



f) 試料　No.10



g) 試料　No.15

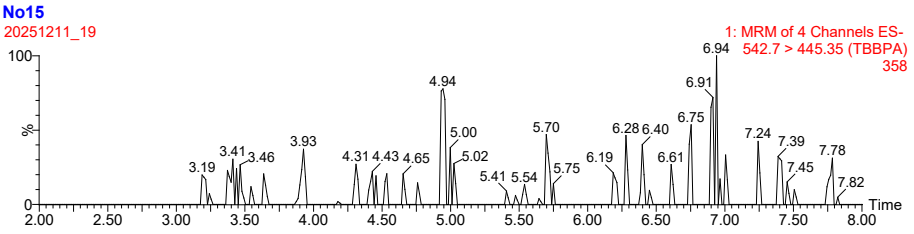


図 3　TBBPA の SRM クロマトグラム

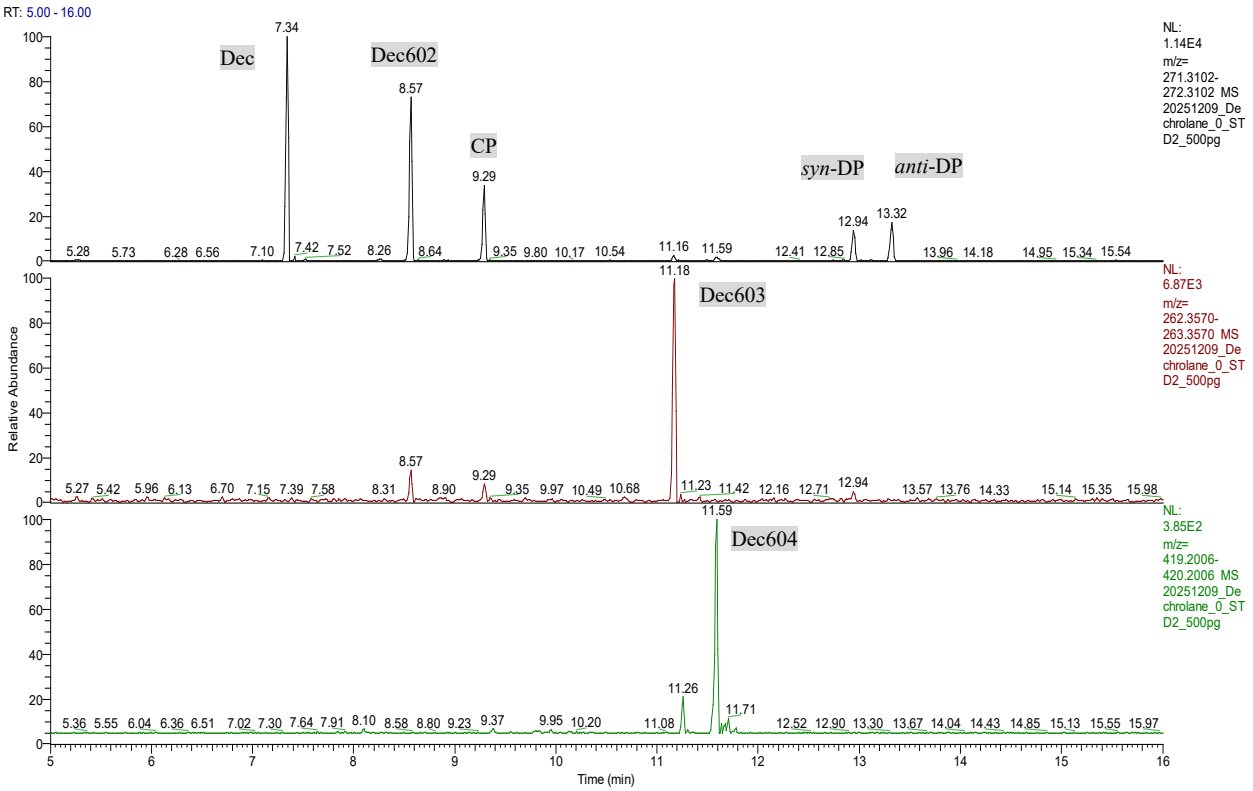


図 4-1　デクロラン類の SIM クロマトグラム（標準溶液　0.5 ng/mL）

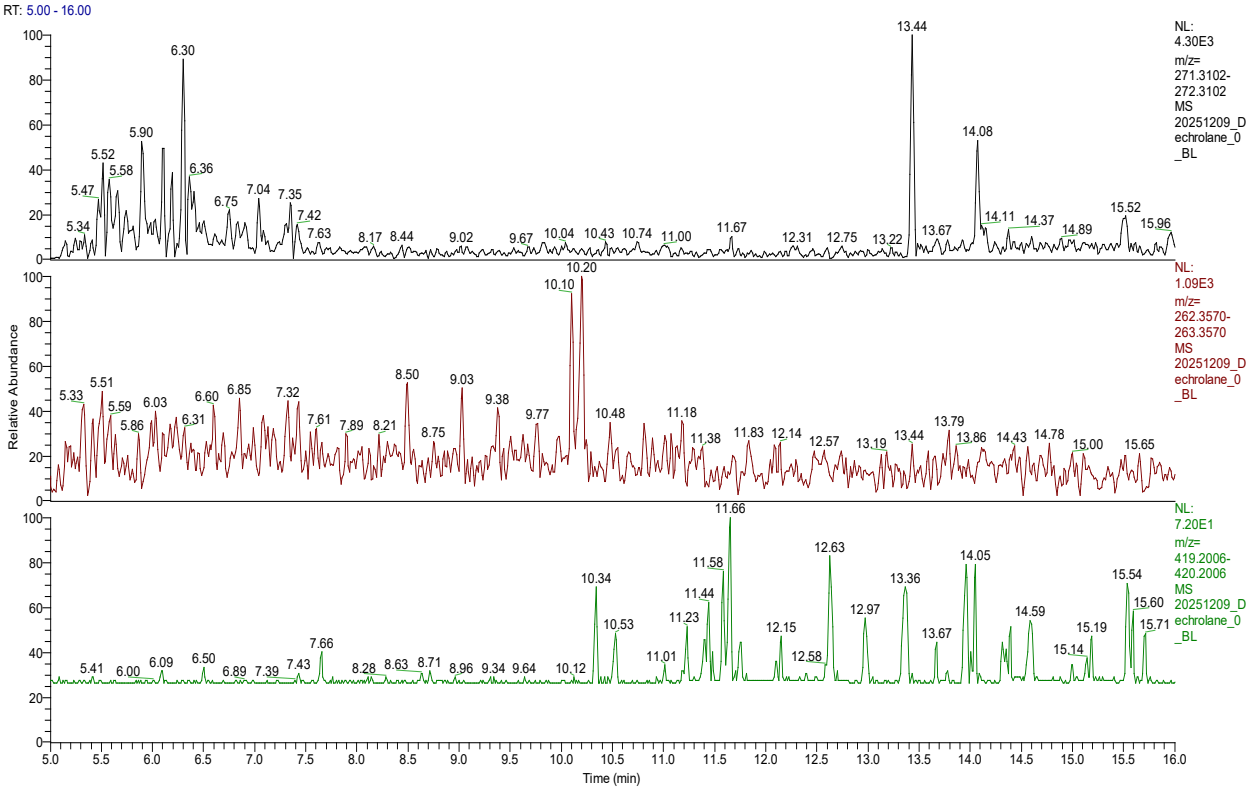


図 4-2　デクロラン類の SIM クロマトグラム（ブランク試料）

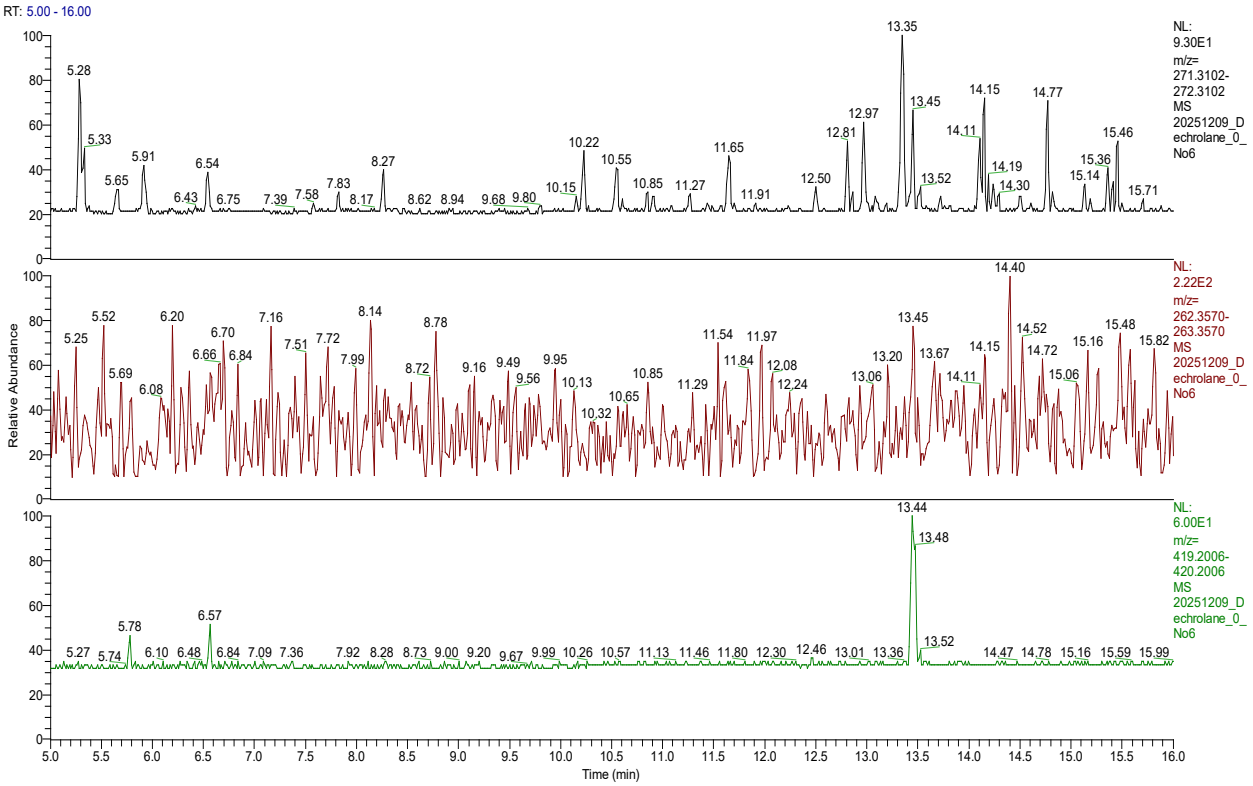


図 4-3　デクロラン類の SIM クロマトグラム（試料 No.7）

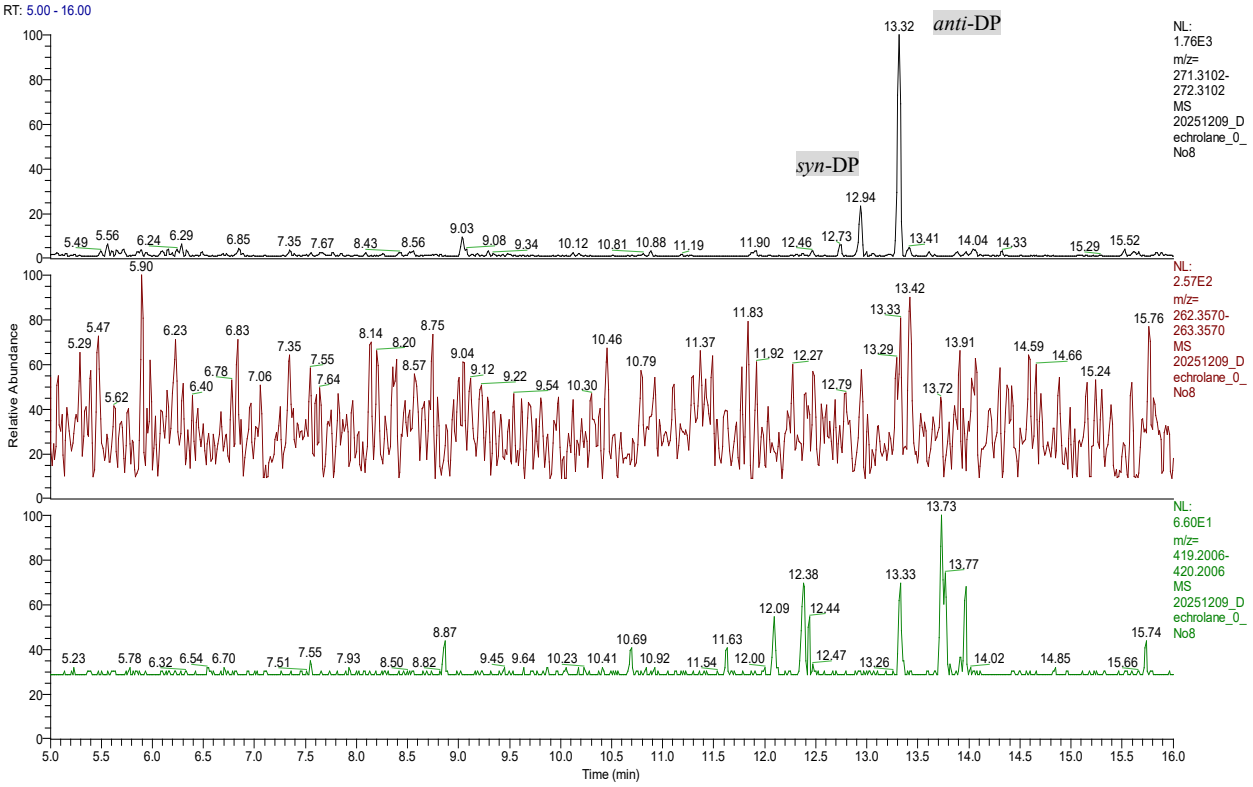


図 4-4　デクロラン類の SIM クロマトグラム（試料 No.8）

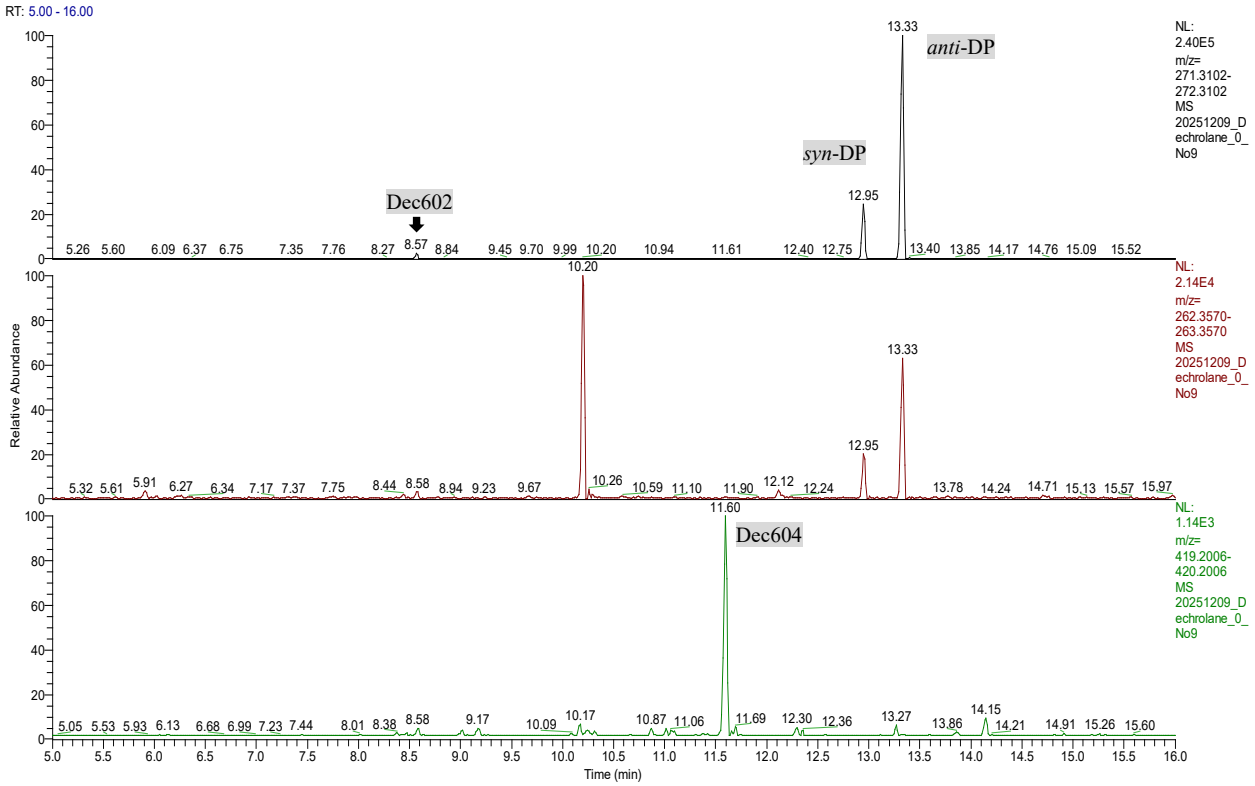


図 4-5　デクロラン類の SIM クロマトグラム（試料 No.9）

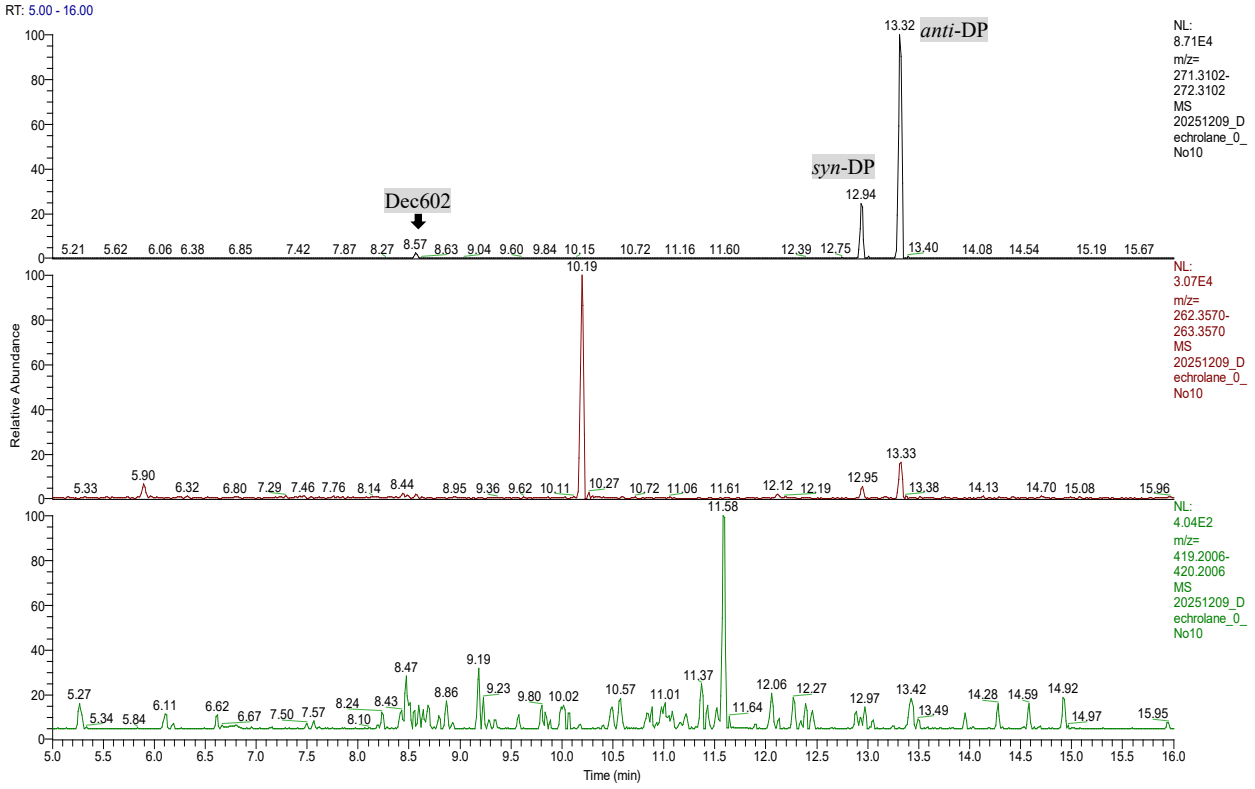


図 4-6　デクロラン類の SIM クロマトグラム（試料 No.10）

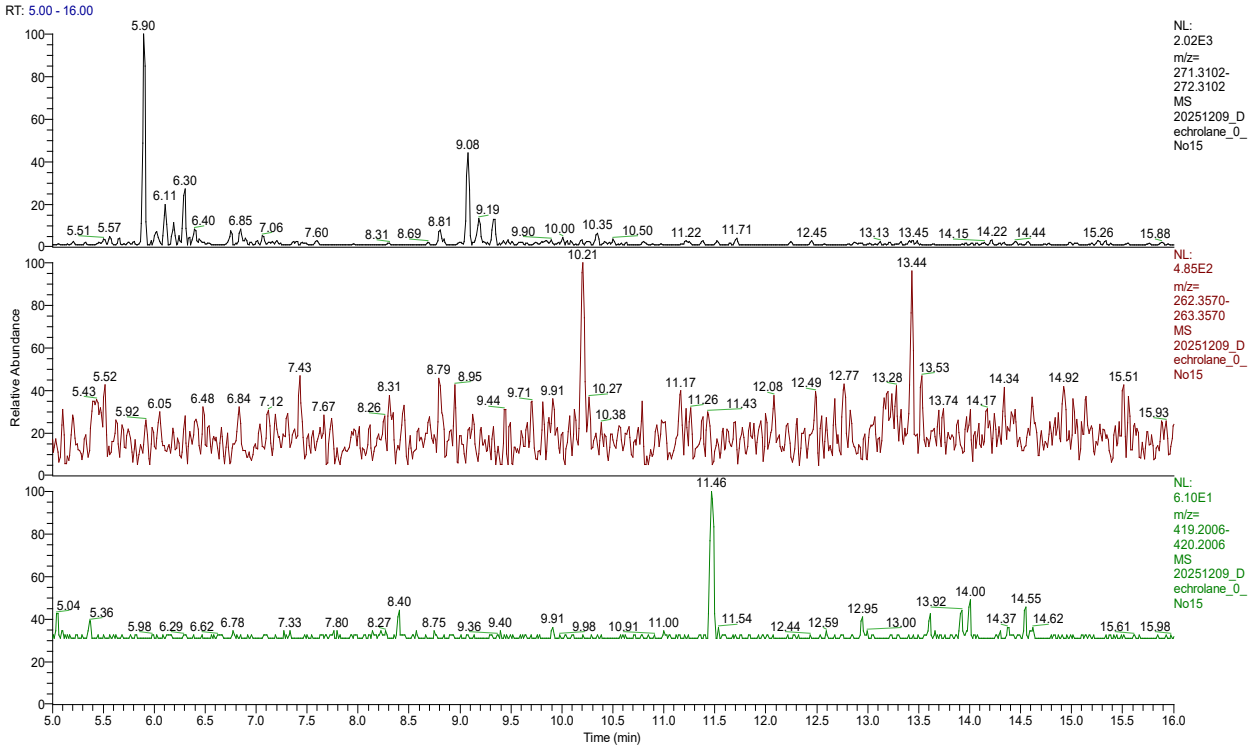


図 4-7　デクロラン類の SIM クロマトグラム（試料 No.15）

表 5　臭素系難燃剤の定性結果

Common Abbreviation	Congener No. / Isomer	Br Position	Sample	No.7	No.8	No.9	No.10	No.15
			Br（μg/g）*	146	14	1758	571	12
	#17	2,2',4-						
TriBDE	#28	2,4,4'-						
	#30	2,4,6-						
	#47	2,2',4,4'-				○	○	
	#49	2,2',4,5'-						
TetraBDE	#66	2,3',4,4'-						
	#71	2,3',4',6-						
	#77	3,3',4,4'-						
	#85	2,2',3,4,4'-						
	#99	2,2',4,4',5-						
PentaBDE	#100	2,2',4,4',6-						
	#119	2,3',4,4',6-						
	#126	3,3',4,4',5-						
	#138	2,2',3,4,4',5'-				○	○	
	#139	2,2',3,4,4',6-						
	#140	2,2',3,4,4',6'-						
HexaBDE	#153	2,2',4,4',5,5'-			○	○	○	
	#154	2,2',4,4',5',6-				○	○	
	#156	2,3,3',4,4',5-						
	#169	3,3',4,4',5,5'-						
	#171	2,2'3,3',4,4',6-				○		
	#180	2,2',3,4,4',5,5'-				○		
HeptaBDE	#183	2,2',3,4,4',5',6-		○	○	○	○	
	#184	2,2',3,4,4',6,6'-						
	#191	2,3,3',4,4',5',6-						
	#196	2,2',3,3',4,4',5,6'-				○	○	
	#197	2,2',3,3',4,4',6,6'-			○	○	○	
OctaBDE	#201	2,2',3,3',4,5',6,6'-			○	○	○	
	#203	2,2',3,4,4',5,5',6-				○	○	
	#204	2,2',3,4,4',5,6,6'-			○	○	○	
	#205	2,3,3',4,4',5,5',6-						
	#206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-		○	○	○	○	
NonaBDE	#207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-		○	○	○	○	
	#208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-		○	○	○	○	
DecaBDE	#209				○	○	○	
HBCDD	α-HBCDD					○	○	
	β-HBCDD					○	○	
	γ-HBCDD					○	○	
TBBPA	TBBPA			○	○	○	○	

○：S/N>3

* Br concentrations were obtained from FY2024 XRF analytical results.[1)]

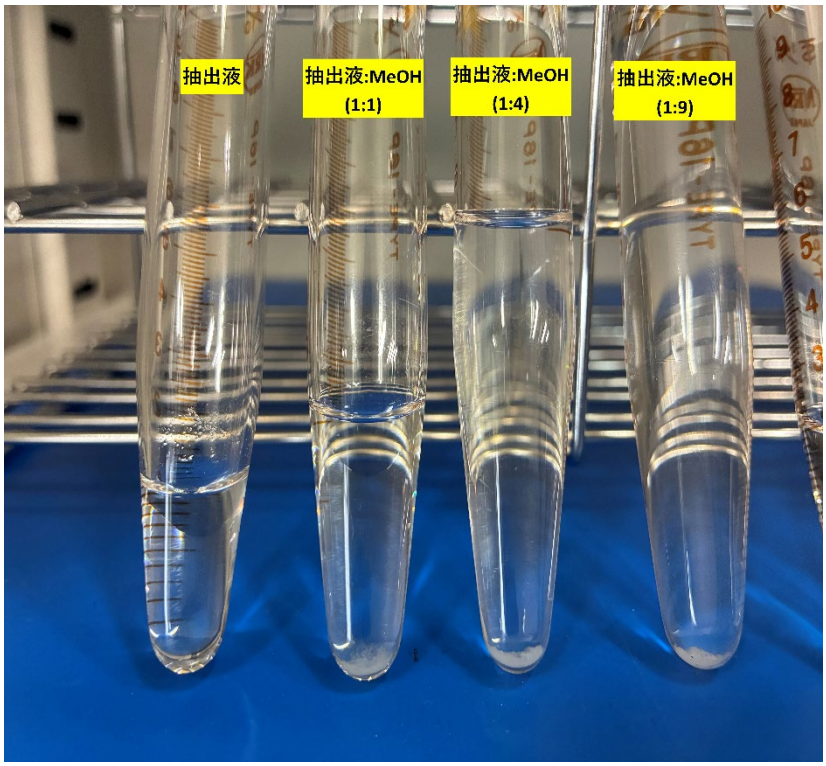
表 6　塩素系難燃剤の定性結果

Compound	Abbreviation	Sample	No.7	No.8	No.9	No.10	No.15
		Cl（μg/g）*	46	1550	1446	864	1165
Dechlorane	Dec						
Chlordene plus	CP						
Dechlorane 602	Dec 602				○	○	
Dechlorane 603	Dec 603						
Dechlorane 604	Dec 604				○		
syn-Dechlorane plus	*syn*-DP			○	○	○	
anti-Dechlorane plus	*anti*-DP			○	○	○	

○: S/N>3

* Cl concentrations were obtained from FY2024 XRF analytical results.[1)]

a) メタノール添加処理



b) アセトン添加処理

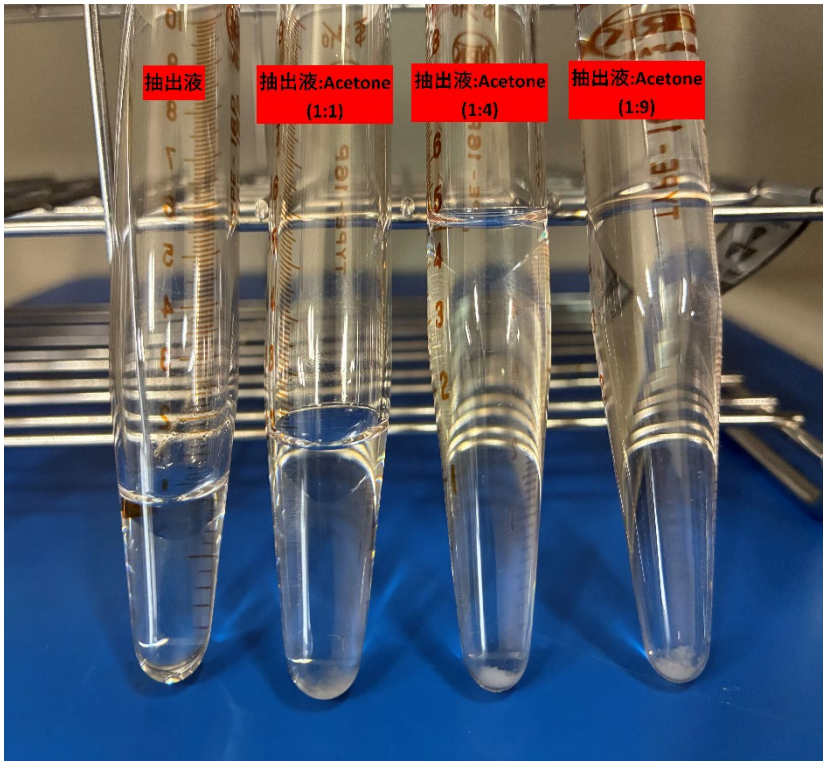


図 5　貧溶媒添加による沈殿の生成について（目視観察）

表 7 貧溶媒（メタノールまたはアセトン）添加における各目的物質の ^{13}C 標識体の回収率

Compound	MatrixSTD/STD (%)						
	Extract	Extract : MeOH (1:1)	Extract : MeOH (1:4)	Extract : MeOH (1:9)	Extract : Acetone (1:1)	Extract : Acetone (1:4)	Extract : Acetone (1:9)
$^{13}C_{12}$-TriBDE (#28)	102.2	83.6	88.1	101.0	108.7	95.6	94.8
$^{13}C_{12}$-TetraBDE (#47)	102.8	100.0	104.5	89.2	106.3	89.4	105.4
$^{13}C_{12}$-TetraBDE (#77)	98.9	90.8	101.2	93.4	96.4	89.4	88.2
$^{13}C_{12}$-PentaBDE (#100)	96.9	93.4	109.1	97.0	104.0	77.4	108.7
$^{13}C_{12}$-PentaBDE (#99)	95.7	92.8	104.5	88.5	107.1	95.4	100.6
$^{13}C_{12}$-PentaBDE (#126)	93.6	102.4	110.8	131.7	106.8	96.6	105.8
$^{13}C_{12}$-HexaBDE (#154)	106.2	90.6	87.0	94.0	100.0	98.2	113.4
$^{13}C_{12}$-HexaBDE (#153)	112.0	109.6	83.4	80.8	98.0	95.3	102.8
$^{13}C_{12}$-HeptaBDE (#183)	94.7	97.5	96.6	87.5	100.0	101.8	104.4
$^{13}C_{12}$-OctaBDE (#197)	96.8	88.3	98.7	83.2	105.0	104.1	114.5
$^{13}C_{12}$-OctaBDE (#205)	82.4	102.8	110.9	77.3	99.1	100.5	102.6
$^{13}C_{12}$-NonaBDE (#207)	93.4	98.9	96.5	83.1	99.9	96.3	112.2
$^{13}C_{12}$-DecaBDE (#209)	84.7	88.0	81.5	71.5	105.9	99.2	97.1
$^{13}C_{12}$-α-HBCDD	96.4	99.7	99.5	93.9	97.9	104.7	97.2
$^{13}C_{12}$-β-HBCDD	94.6	95.1	97.7	106.0	95.2	108.7	101.2
$^{13}C_{12}$-γ-HBCDD	96.8	104.6	101.0	96.7	97.2	111.4	99.4
$^{13}C_{12}$-TBBPA	84.1	94.1	110.7	114.3	94.6	72.4	115.2
$^{13}C_{10}$-Dechlorane	94.9	96.6	122.0	104.4	119.0	96.8	90.8
$^{13}C_{10}$-Dec602	97.8	109.8	96.0	92.9	102.7	111.5	96.6
$^{13}C_{10}$-*anti*-DP	74.1	88.5	124.5	95.8	88.3	116.8	78.2
$^{13}C_{10}$-*syn*-DP	67.4	84.7	82.5	93.6	106.8	70.3	83.8

(n=1)

表 8　各溶媒組成におけるマトリックス効果

Compound	Recovery rate in addition of poor solvents (%)					
	Extract : MeOH (1:1)	Extract : MeOH (1:4)	Extract : MeOH (1:9)	Extract : Acetone (1:1)	Extract : Acetone (1:4)	Extract : Acetone (1:9)
$^{13}C_{12}$-TriBDE (#28)	94.3	87.7	89.5	93.6	108.2	93.2
$^{13}C_{12}$-TetraBDE (#47)	98.2	105.7	85.5	103.7	93.5	102.4
$^{13}C_{12}$-TetraBDE (#77)	88.8	108.5	95.7	98.9	84.8	82.3
$^{13}C_{12}$-PentaBDE (#100)	88.5	113.8	96.8	97.3	86.1	102.0
$^{13}C_{12}$-PentaBDE (#99)	91.4	110.2	82.4	93.6	98.6	98.3
$^{13}C_{12}$-PentaBDE (#126)	92.6	124.7	104.5	101.0	96.4	100.6
$^{13}C_{12}$-HexaBDE (#154)	93.2	93.8	100.6	99.2	99.7	109.0
$^{13}C_{12}$-HexaBDE (#153)	100.1	95.7	80.5	102.5	99.7	112.4
$^{13}C_{12}$-HeptaBDE (#183)	99.8	100.8	95.4	99.4	100.3	98.0
$^{13}C_{12}$-OctaBDE (#197)	103.8	103.4	100.2	119.1	113.8	106.3
$^{13}C_{12}$-OctaBDE (#205)	107.1	115.8	88.0	107.8	116.6	98.0
$^{13}C_{12}$-NonaBDE (#207)	105.1	96.8	110.3	104.7	106.4	112.9
$^{13}C_{12}$-DecaBDE (#209)	117.3	91.9	109.1	104.3	96.5	99.5
$^{13}C_{12}$-α-HBCDD	103.2	95.7	90.6	93.2	93.1	101.4
$^{13}C_{12}$-β-HBCDD	98.8	102.1	100.5	92.6	107.7	107.7
$^{13}C_{12}$-γ-HBCDD	103.2	100.2	92.6	94.2	97.4	102.5
$^{13}C_{12}$-TBBPA	87.6	84.7	114.4	96.0	96.4	120.9
$^{13}C_{10}$-Dechlorane	96.7	116.8	104.7	103.9	104.5	112.6
$^{13}C_{10}$-Dec602	105.6	122.3	113.3	98.8	103.8	97.8
$^{13}C_{10}$-*anti*-DP	74.1	106.5	77.7	100.7	108.4	108.2
$^{13}C_{10}$-*syn*-DP	84.5	105.1	67.6	106.1	60.2	70.6

(n=1)

＜その３＞　リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査（２）

研究協力者　水口智晴　　（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者　尾崎麻子　　（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者　岸　映里　　（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者　佐藤　環　　福岡県保健環境研究所
研究協力者　浅川大地　　大阪市立環境科学研究センター
研究協力者　柿並正剛　　大阪市立環境科学研究センター

A. 研究目的

プラスチックは様々な用途に使用され、製造時には酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、紫外線吸収剤、着色剤等の添加剤が意図的に加えられる。さらに、その製品を使用する際や廃棄された後に汚染される可能性がある。その結果、使用済み製品を原材料としてリサイクルされた製品には製造者の意図しない添加剤や汚染物質が除去されずに残留する恐れがある。近年プラスチックのリサイクルが進むなか、とくに乳幼児が口にする可能性のある玩具等にリサイクルプラスチックが使用されることで、もとの製品に用いられていた難燃剤由来の臭素（Br）やアンチモン（Sb）、希土類元素、その他さまざまな有害元素が新たに製造された製品中にキャリーオーバーすることが懸念される。

欧州玩具安全規格（EN71-Part3）では 17 元素（19 項目）に溶出量規格が設定されているが、Br は含まれていない。日本の食品衛生法では、玩具について重金属や蒸発残留物等の溶出量規格が定められているが、個別元素は特定の玩具や材質についてカドミウム（Cd）、鉛（Pb）、ヒ素（As）、亜鉛（Zn） の 4 元素が定められているのみである。一方、食品用の合成樹脂製の器具・容器包装については、同法に基づきポジティブリスト制度が導入されており、使用可能な原材料が規定されている。また、リサイクルプラスチックの使用についても、「食品用器具及び容器包装の製造に用いる合成樹脂の原材料としてのリサイクル材料の使用に関する指針」（令和 7 年 12 月、消費者庁）により、安全性確保のための考え方が示されている。これに対し、玩具についてはリサイクルプラスチックの使用に関して指針等は設けられていない。

そこで、昨年度の研究課題「リサイクルプラスチックに由来する玩具等の金属含有量に関する調査」において、リサイクル PET を使用した器具・容器包装やリサイクルプラスチックが用いられている可能性のある玩具について、材質中の元素含有量の調査を行った [1]。その結果、一部の玩具には難燃剤由来と考えられる Br や塩素（Cl）、Sb が高濃度含有されており、リサイクルプラスチックが使用されている可能性が示された。また、それらの玩具にはクロム（Cr）、As、Cd、Pb といった有害元素や、希土類元素であるランタン（La）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）も含有されていることが明らかとなった。

そこで今年度は、現行で規制が定められていない有害元素等に着目したリスクの把握および国内における規制の必要性を検討するための基礎的知見の蓄積を目的として、さらなる実態調査を実施した。さらに、今回の調査とこれまでに得られたデータを用いて、スクリーニング分析キットを用いた XRF 分析と ICP-MS 分析による分析値の比較を行った。

B．研究方法

１．試料

乳幼児を対象として販売されている玩具等のうち、黒色プラスチックが使用された玩具を中心に 11 試料を選定した（表１）。試料 No. 9 の歯ブラシは「玩具」に該当しないが、遊具的要素を備えていると判断されることから、玩具と同様の衛生管理が必要とし、持ち手及び柄の部分を試料として分析した。また、No. 10、11 は、商品パッケージには対象年齢がそれぞれ 6 歳以上、7 歳以上と記載されており、販売サイト上に対象年齢の記載はなかったが、「保育園」、「幼稚園」等のキーワードが設定されていたことから、食品衛生法の対象となると考えて試料として選定した。

全ての試料においてリサイクルプラスチック使用と明記された試料はなかった。複数の材質や色で構成される玩具については、リサイクルプラスチックである可能性が高いと思われる黒色プラスチック部分を分析対象とした。各試料を 5 個以上購入し、ロットが同一であるものについては 1 点のみ（個体 No①）、ロットの記載がないものは3点（個体No①～③）を用いて分析を行った。

２．試薬等

１）試薬

硝酸（1.38）、塩酸：富士フイルム和光純薬社製、有害金属測定用

超純水：Milli-Q IQ 7003（Merck millipore 社製）を用いて精製（比抵抗値 18.2 MΩ・cm）

２）標準品

多元素混合標準液：XSTC-622B（34 元素含有）、XSTC-1（16 元素含有）：SPEX 社製、各元素 10 µg/mL

ロジウム（Rh）、インジウム（In）、タリウム（Tl）：富士フイルム和光純薬社製、原子吸光分析用、各 1,000 µg/mL

３．フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）分析

装置：Nicolet Apex（Thermo Fisher Scientific 社製）

装置条件：全反射測定（ATR）ユニット Smart iTR（ダイヤモンドクリスタル）付、積算回数／16 回、分解能／4 cm^{-1}、波数領域／650～4,000 cm^{-1}

４．蛍光 X 線（XRF）分析

１）試料の調製

分析対象部位の平面部分を切り出して XRF 分析に用いた。平面部分のない試料については切り出した 2 cm 角程度の試料をホットプレート上

表1　分析試料の詳細

No.	試料	材質（表示）	材質（確認結果）	分類（玩具対象年齢）	製造国
1	プルバック ねこ	PP	ABS	玩具（3歳以上）	中国
2	スマホ型おもちゃ	ABS	ABS	玩具（1歳以上）	ベトナム
3	パンダ リバースゲーム	ABS	ABS	玩具（3歳以上）	中国
4	きかんしゃ	ABS	ABS	玩具（3歳以上）	中国
5	電車	ABS	ABS	玩具（3歳以上）	中国
6	将軍刀セット	印籠：ABS、さや：PE	印籠：ABS、さや：PE	玩具（3歳以上）	中国
7	ショベルカー（タイヤ）	PP、PS	タイヤ：PP	玩具（4歳以上）	中国
8	キッチン用品セット	PA	PA	玩具（3歳以上）	ベトナム
9	歯ブラシ パンダ	ABS	柄：PP、持ち手：ABS	玩具（3歳以上）	中国
10	ライトカチューシャ（ピンク）	PP	PP	玩具（6歳以上）	中国
11	ドットグラス	記載なし	基材：PC+PET、塗装：PU	玩具（7歳以上）	記載なし

PP：ポリプロピレン、ABS：アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、PE：ポリエチレン、PS：ポリスチレン、PA：ポリアミド、PC：ポリカーボネート、PET：ポリエチレンテレフタレート、PU：ポリウレタン

（150～200℃）にて融解して平面状に成形した。

2）XRF 分析条件

装置：EDX-8100（島津製作所製）

分析元素：Cd、Pb、水銀（Hg）、Cr、Br、Cl、Sb（RoHS、ハロゲン、アンチモンスクリーニング分析キット使用）

装置条件：測定線／Cd（Kα線）、Pb（Lβ$_1$線）、Hg（Lα線）、Cr（Kα線）、Br（Kα線）、Cl（Kα線）、Sb（Kα線）、管電圧／50 kV、管電流／30 μA、フィルタ／なし、雰囲気／大気、測定時間／100 秒、コリメータ径／1-10 mm

検出下限：島津製作所アプリケーション [2)]を参考にした。

5．ICP-MS 分析

1）試験溶液の調製

装置：マイクロ波分解装置（Multiwave Pro、アントンパール社製）

2～3 mm 角に細切した試料 0.1 g を石英製の分解管に量り取り、硝酸 7 mL を添加してマイクロ波分解装置にて分解（分解条件：500 W（Hold 20 min）→1200 W（Ramp 15 min→Hold 15 min））した。分解後硝酸 8 mL を追加し、超純水で 50 mL に定容した。これを超純水で 4 倍希釈（検量線外となる場合は適宜 1 mol/L 硝酸溶液で 20～400 倍希釈）して ICP-MS にて分析した。

2）ICP-MS 分析条件

装置：Agilent 7850 ICP-MS（Agilent Technologies 社製）

装置条件：RF 出力 1550 W、プラズマガス流量アルゴン（Ar）15.0 L/min、補助ガス流量 Ar 0.90 L/min、キャリヤーガス流量 Ar 1.01 L/min、セルガス流量（使用時）ヘリウム（He） 4.3 L/min、水素（H_2） 6.0 L/min

分析元素：ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、スカンジウム（Sc）、Cr、マンガン（Mn）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、Zn、ゲルマニウム（Ge）、As、セレン（Se）、ストロンチウム（Sr）、イットリウム（Y）、Cd、スズ（Sn）、バリウム（Ba）、La、セリウム（Ce）、プラセオジム（Pr）、ネオジム（Nd）、サマリウム（Sm）、Eu、Gd、Tb、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、Pb

測定条件：各元素の測定条件（*m/z* 及びセルガスモード）は表 2 に示す

内標準：Rh（*m/z* 103）、In（*m/z* 115）、Tl（*m/z* 205）

定量法：内標準法（B～Y：Rh、Cd～Sm：In、Eu～Pb：Tl）

検量線：0.01～50 ng/mL（元素毎に異なる）

検量線用標準溶液： 多元素混合標準液を 1 mol/L 硝酸を用いて適宜希釈した。

ICP-MS 用内標準溶液： Rh、In 及び Tl 標準液を 0.1 mol/L 硝酸で 50 ng/mL となるように希釈した。試験溶液への添加はペリスタルティックポンプによる自動添加とした。

C．研究結果及び考察

1．材質の確認

FT-IR 分析の結果、分析対象部位の材質は概ね商品パッケージ及び販売サイトに記載された

表2　ICP-MS測定条件

	B	Al	Sc	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Sr	Y	Cd	Sn
質量数（*m/z*）	11	27	45	52	55	59	60	63	66	72	75	78	88	89	111	118
セルガスモード	H_2	He	H_2	He	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	H_2	H_2	No gas	No gas	No gas	No gas
	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb
質量数（*m/z*）	137	139	140	141	146	147	153	157	159	163	165	166	169	172	175	208
セルガスモード	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas	No gas

通りであった。一部材質の記載のなかった商品についても確認し、表 1 に示した。

２．分析対象元素

R6 年度と同様に、食品用プラスチック材料の安全性について規定する欧州委員会規則(EU) No.10/2011（プラスチック施行規則、PIM）及び欧州玩具安全規格（EN71-Part3）を参考に計 36 元素を分析対象とした。PIM では Ba、Co、Cu、Fe、リチウム（Li）、Mn、Zn、Al、Ni、Sb、As、Cd、Cr、Pb、Hg、Eu、Gd、La、Tb の 19 元素に特定移行限度値（Specific Migration Limit、SML）が設定されている。EN71-Part3 では、Al、Sb、As、Ba、B、Cd、三価クロム（Cr^{3+}）、六価クロム（Cr^{6+}）、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Se、Sr、Sn、有機スズ、Zn の 17 元素（19 項目）に溶出量規格が設定されている。今回、これらのうち B、Al、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Sn、Sb、Ba、La、Eu、Gd、Tb、Hg、Pb の 21 元素と、他の希土類元素である Sc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu の 12 元素、難燃剤等に含有される Br、Cl と、PET の触媒として使用される Ge の計 36 元素を対象とした。

３．試料の元素含有量分析結果

R6 年度の検討において、スクリーニング分析キットを導入した XRF によるスクリーニング分析法を用いて、試料中の Cl、Br、Sb、Hg 含有量を迅速に分析可能であることを確認した。また、分析対象とした 36 元素のうち XRF により分析するものを除いた希土類元素と有害元素等の計 32 元素については ICP-MS により精度良く一斉に分析可能であることを確認した。今年度も同様の方法を用いて試料中の元素含有量を調査した。

XRF 及び ICP-MS による分析結果をそれぞれ表 3 及び表 4 に示した。

玩具 11 検体中 No. 1、2、4、5、6、9 の 6 試料はいずれの元素の含有量も少なく、難燃剤等を含有するリサイクルプラスチックが使用された可能性は低いと考えられた。

No. 3、7、10、11 の 4 試料は、ハロゲン元素の含有量が比較的多く、Br が 16～248 μg/g、Cl が 106～1,859 μg/g 検出された。これらの試料について ICP-MS 分析を行った結果、Cr（2.9～21 μg/g）、As（0.7～7.6 μg/g）、Cd（0.5～2.5 μg/g）、Pb（0.1～35 μg/g）といった有害元素が検出され、ハロゲン系難燃剤が残留したリサイクルプラスチックが使用された可能性が高いと考えられた。Br が高濃度検出された試料 No. 3 からは Sb が 95～154 μg/g と比較的高濃度検出され、臭素系難燃剤の難燃助剤として使用される Sb 由来と考えられた。残りの 1 試料（No. 8）についてはハロゲン元素の含有量は多くないものの ICP-MS 分析により有害元素である Cr が比較的高濃度検出されており、ハロゲン系難燃剤は含まないがリサイクルプラスチックが使用された可能性が考えられた。これらのハロゲン元素や有害元素が検出された試料からは希土類元素も検出された。なお、ロットの記載がなかった試料 No. 3 及び 10 において、個体①～③間での変動係数（CV）は多くの元素で 10 %未満と低値を示し、個体間差は小さい傾向が認められた。

これらの検出元素の傾向は昨年度と同様であった。一部の試料では有害元素等、食品衛生法及び EN71-Part3 において規制のある元素を含有することが判明したため、溶出試験を実施し、食品や唾液中への移行量を明らかにする必要があると考えられた。特に Pb については、使用条件によっては溶出により EN71-Part3 の規格値を超過する可能性が示された。玩具の材質に関しては、昨年度の結果では PP 及び PS 製玩具においてリサイクルプラスチックの使用が示唆される試料が多く認められた。今年度は PS 製玩具試料がなく調査できなかったが、昨年度同様

PP 製玩具では 3 試料中 2 試料でハロゲン元素や有害元素（Cr、As、Cd、Pb）、希土類元素の含有が見られ、リサイクルプラスチックの使用が示唆される試料が多い傾向にあった。

４．XRF 分析値と ICP-MS 分析値の比較

スクリーニング分析キットを導入した XRF 分析では、今回報告した 4 元素（Cl、Br、Sb、Hg）以外にも Pb、Cd、Cr のスクリーニング分析を行った。XRF 及び ICP-MS 分析のいずれの分析法においても検出されていた Pb 及び Cr について、昨年度の結果 [1]も含めて両分析法による含有量の比較を行った（図 1）。昨年度の試料も含めて Pb は 12 試料 22 検体、Cr は 8 試料 15 検体の結果を示す。Pb は高い直線性を示し R^2=0.936、傾きは 0.83 であり、XRF 分析値と ICP-MS 分析値がよく一致していることを示した。一方、Cr については概ね良好な対応関係が認められたものの、1 試料において XRF 分析値が ICP-MS 分析値と乖離する傾向が確認された。当該試料は表面に塗装が施された製品であり、XRF 分析では主に表面層を対象として測定が行われた一方、ICP-MS 分析では試料全体を対象として前処理・分析が行われている。このため、塗装層に Cr が多く含まれていたことにより、分析対象部位の違いが測定値に影響した可能性が考えられた。加えて、試料の不均一性やマトリックス影響等も一因として考えられた。なお、昨年度に実施した高濃度（470 μg/g）の認証標準試料を用いた検討では、両分析法間で良好な一致が確認されている。以上より、Cr については定量値の精度には留意が必要であるものの、含有の有無を確認するスクリーニング用途として XRF 分析は有用であると考えられた。

D．結論

R6 年度に引き続き、リサイクルプラスチックが用いられている可能性のある玩具等計 11 検体について、材質中の元素含有量の調査を行った。

XRF で Cl、Br、Sb、Hg の 4 元素を、ICP-MS で有害元素や希土類元素等の 32 元素を分析した。その結果、一部の玩具には難燃剤由来と考えられる Br や Cl、Sb が高濃度含有されており、それらの玩具には有害元素（Cr、As、Cd、Pb）や希土類元素も含有されていることが分かった。また、実質的に乳幼児向けと判断される可能性があり、乳幼児が使用する可能性があるにもかかわらず食品衛生法の規制対象外となりうる製品も確認された。

今後、有害元素等が検出された試料について食品や唾液中への移行量を明らかにする必要性が示された。

E．参考文献

1) 六鹿元雄、令和６年度食品衛生基準科学研究費補助金 食品安全科学研究事業食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 総括・分担研究報告書、2025

2) EDX-7000 Navi ソフトによるスクリーニング分析、島津製作所アプリケーション No.X256、2014

表3　試料のXRF分析結果

No.	サンプル名	個体No	材質	含有量（μg/g） Cl	Br	Sb	Hg
1	プルバック ねこ	①	ABS	85	＜0.3	＜5	＜0.6
2	スマホ型おもちゃ	①	ABS	＜9	＜0.3	＜5	＜0.6
3	パンダ リバースゲーム	①	ABS	437	248	141	＜0.6
		②		417	228	154	＜0.6
		③		411	175	95	＜0.6
4	きかんしゃ	①	ABS	15	＜0.3	＜5	＜0.6
5	電車	①	ABS	＜9	＜0.3	＜5	＜0.6
6	将軍刀セット	①印籠	ABS	37	＜0.3	＜5	＜0.6
		①さや	PE	56	0.6	＜5	＜0.6
7	ショベルカー（タイヤ）	①	PP	1859	42	40	＜0.6
8	キッチン用品セット	①	PA	29	0.7	＜5	＜0.6
9	歯ブラシ パンダ	①柄	PP	69	11	＜5	＜0.6
		①持ち手	ABS	49	16	22	＜0.6
10	ライトカチューシャ（ピンク）	①	PP	741	16	17	＜0.6
		②		774	18	32	＜0.6
		③		770	17	29	＜0.6
11	ドットグラス	①	PC+PET	106	26	＜5	＜0.6
食品衛生法[*1]		器具・容器包装 玩具				(0.05 μg/mL) PET	
PIM SML (mg/kg)[*1]						(0.04)	(0.01)
EN71-3 migration limits (mg/kg)[*1]						(560)	(94)

[*1]( )の数値は溶出量規格

表4　試料のICP-MS分析結果（1）

No.	サンプル名	個体No	材質	含有量（μg/g）															
				B	Al	Sc	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Sr	Y	Cd	Sn
1	プルバック ねこ	①	ABS	＜10	78	＜1	1.2	2.9	＜0.2	2.5	＜1	68	＜1	＜0.2	＜1	26	＜0.2	＜0.2	＜1
2	スマホ型おもちゃ	①	ABS	＜10	26	＜1	＜1	＜1	＜0.2	＜1	＜1	16	＜1	＜0.2	＜1	＜1	＜0.2	＜0.2	＜1
3	パンダ リバースゲーム	①	ABS	＜10	180	＜1	4.1	2.4	0.5	65	541	29	＜1	0.8	＜1	2.6	＜0.2	2.3	1.7
		②		＜10	157	＜1	3.7	2.4	0.5	58	365	31	＜1	0.9	＜1	2.7	＜0.2	2.5	1.7
		③		＜10	138	＜1	2.9	2.9	0.4	52	455	27	＜1	0.7	＜1	2.9	＜0.2	2.3	1.3
4	きかんしゃ	①	ABS	＜10	14	＜1	＜1	＜1	＜0.2	＜1	3.2	59	＜1	＜0.2	＜1	＜1	＜0.2	＜0.2	＜1
5	電車	①	ABS	＜10	168	＜1	＜1	＜1	＜0.2	＜1	＜1	17	＜1	＜0.2	＜1	＜1	＜0.2	＜0.2	＜1
6	将軍刀セット	①印籠	ABS	＜10	29	＜1	＜1	＜1	＜0.2	＜1	＜1	31	＜1	＜0.2	＜1	4.5	＜0.2	＜0.2	＜1
		①さや	PE	＜10	49	＜1	1.9	＜1	＜0.2	＜1	1.9	42	＜1	＜0.2	＜1	2.9	＜0.2	＜0.2	＜1
7	ショベルカー（タイヤ）	①	PP	27	604	＜1	4.6	8.3	0.9	2.0	16	96	＜1	0.8	＜1	14	＜0.2	1.7	3.0
8	キッチン用品セット	①	PA	2100	5387	＜1	12	3.5	0.3	＜1	＜1	31	＜1	＜0.2	＜1	130	0.3	＜0.2	＜1
9	歯ブラシ パンダ	①柄	PP	＜10	125	＜1	＜1	＜1	＜0.2	＜1	1.9	43	＜1	0.4	＜1	5.1	＜0.2	＜0.2	＜1
		①持ち手	ABS	＜10	133	＜1	＜1	＜1	＜0.2	＜1	2.5	48	＜1	0.5	＜1	6.1	＜0.2	＜0.2	＜1
10	ライトカチューシャ（ピンク）	①	PP	＜10	366	＜1	21	15	2.4	3.1	229	486	＜1	6.2	＜1	24	1.2	0.5	＜1
		②		＜10	324	＜1	20	13	2.3	2.8	247	455	＜1	5.5	＜1	23	1.1	0.5	＜1
		③		＜10	331	＜1	17	13	2.3	3.7	234	463	＜1	7.6	＜1	23	1.1	0.6	＜1
11	ドットグラス	①	PC+PET	＜10	18	＜1	14	＜1	0.2	＜1	＜1	7.4	＜1	＜0.2	＜1	3.9	＜0.2	＜0.2	11
食品衛生法[*1]		器具・容器包装 玩具										(1 μg/mL) ゴムおしゃぶり	(0.1 μg/mL) PET	(0.1 μg/mL) PE (25 μg/g) 塗膜				100 μg/g 材質規格 (75 μg/g) 塗膜	
PIM SML (mg/kg)[*1]					(1)		(0.01)	(0.6)	(0.05)	(0.02)	(5)	(5)		(0.01)				(0.002)	
EN71-3 migration limits (mg/kg)[*1]				(15000)	(28130)		(0.053[*2])	(15000)	(130)	(930)	(7700)	(46000)		(47)	(460)	(56000)		(17)	(180000)

[*1]( )の数値は溶出量規格、[*2]Crの規格値は六価クロムとして

表4　試料のICP-MS分析結果（2）

No.	サンプル名	個体No	材質	含有量（μg/g） Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb
1	プルバック ねこ	①	ABS	17	0.07	0.06	＜0.02	0.05	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.3
2	スマホ型おもちゃ	①	ABS	0.3	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.03
3	パンダ リバースゲーム	①	ABS	219	0.06	0.1	0.04	0.1	＜0.02	0.04	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	4.8
		②		192	0.05	0.1	0.05	0.1	＜0.02	0.04	0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	5.0
		③		241	0.06	0.1	0.03	0.08	＜0.02	0.05	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	4.5
4	きかんしゃ	①	ABS	0.2	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.04
5	電車	①	ABS	0.5	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.04
6	将軍刀セット	①印籠	ABS	1584	0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.3	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02
		①さや	PE	627	0.03	0.04	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.1	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.4
7	ショベルカー（タイヤ）	①	PP	417	0.2	0.3	0.05	0.2	0.02	0.09	0.04	＜0.02	0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	32
8	キッチン用品セット	①	PA	4.0	0.9	1.7	0.2	0.6	0.10	＜0.02	0.09	＜0.02	0.05	＜0.02	0.03	＜0.02	0.03	＜0.02	0.4
9	歯ブラシ パンダ	①柄	PP	32	0.02	0.03	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	2.9
		①持ち手	ABS	38	0.02	0.04	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	3.5
10	ライトカチューシャ（ピンク）	①	PP	93	2.2	3.9	0.4	1.3	0.2	0.04	0.2	0.04	0.2	0.05	0.1	0.02	0.1	0.02	34
		②		92	2.2	4.0	0.4	1.4	0.2	0.04	0.2	0.03	0.2	0.04	0.1	0.02	0.1	＜0.02	32
		③		93	2.2	3.9	0.4	1.3	0.2	0.04	0.2	0.03	0.2	0.04	0.1	0.02	0.1	＜0.02	35
11	ドットグラス	①	PC+PET	1030	＜0.02	0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.2	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	＜0.02	0.1
食品衛生法[*1]		器具・容器包装 玩具																	100 μg/g 材質規格 (90 μg/g) 塗膜
PIM SML (mg/kg)[*1]				(1)	(0.05)					(0.05)	(0.05)	(0.05)							(0.01)
EN71-3 migration limits (mg/kg)[*1]				(18750)															(23)

[*1]( )の数値は溶出量規格

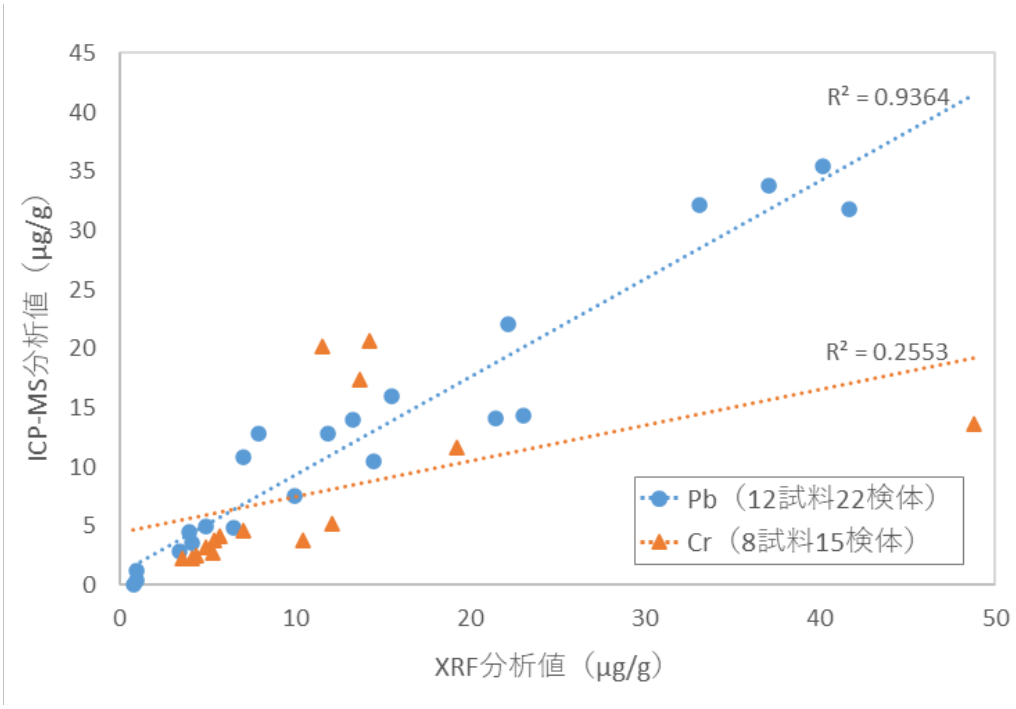


図 1　XRF 分析値と ICP-MS 分析値の比較

＜その４＞　食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究（第２報）

研究分担者　藤原　恒司　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　平川　栞　　明治薬科大学
研究協力者　近藤　翠　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　黒原　崇　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　六鹿　元雄　　名古屋市衛生研究所
研究代表者　阿部　裕　　国立医薬品食品衛生研究所

A．研究目的

合成樹脂は元来、熱や光に対する安定性が高くなく、紫外線等の外部要因によって容易に劣化する性質を有する。そのため、多くの合成樹脂製品には耐用年数の延長を目的として紫外線吸収剤や酸化防止剤といった安定剤が添加されている。これらの安定剤は外部要因からの影響を受けて分解等を引き起こすことにより、ポリマーをはじめとした合成樹脂を構成する主成分の分解等を防ぐ。食品添加物として使用されているブチルヒドロキシアニソール (BHA) やジブチルヒドロキシトルエン (BHT) から生じうる物質については検討されているが [1–2]、合成樹脂製品に使用されている安定剤から生じうる物質についてはよく知られていない。

本研究では食品用器具・容器包装の安定剤として世界的に広く用いられている 35 物質を対象として、これらの物質の紫外線照射により生じる分解物等について検討を行っている。令和 6 年度の研究では、7 物質に紫外線を照射した際にフォトダイオードアレイを検出器とするクロマトグラム (PDA クロマトグラム) 上で新たな物質が生成することを明らかにし、その構造をマススペクトルから予想した [3]。

そこで、本年度の研究では 7 物質のうち 2 種の物質 [2,4-di-*tert*-butylphenyl 3’,5’-di-*tert*-butyl-4’-hydroxy-benzoate (物質 **1**) および 4-((4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)-2,6-di-*tert*-butylphenol (物質 **2**)] を対象として、紫外線照射により生じる生成物を各種クロマトグラフィーで分離精製し、精製した生成物について MS および各種 NMR を用いて構造解析を行った。さらに、構造を明らかにした生成物の遺伝毒性についても併せて検討した。

B. 研究方法

１. 試薬

本研究で用いた 2,4-di-*tert*-butylphenyl 3’,5’-di-*tert*-butyl-4’-hydroxy-benzoate (物質 **1**, PL 通し番号：612, CAS RN®：4221-80-1) は富士フイルム和光純薬（株）、4-((4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)-2,6-di-*tert*-butylphenol (物質 **2**, PL 通し番号：569, CAS RN®：991-84-4) は加商株式会社から購入したものを用いた。その他、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP)、ジクロロメタン (DCM)、酢酸エチル (EtOAc)、ヘキサン (*n*-Hex)、ギ酸 (FA、約 99%、LC/MS 用)、ギ酸アンモニウム溶液 (AF、1 mol/L (1 M)、HPLC 用)、メタノール-d_4 (MeOH-d_4、重水素化率 99.8%)、ジメチルスルホキシド-d_6 (DMSO-d_6、重水素化率 99.9%) (以上、富士フイルム和光純薬（株）製)、メタノール (MeOH、LC-MS 用)、アセトニトリル (MeCN、LC-MS 用) (以上、関東化学（株）製)、アセトン (Acetone、残留農薬・PCB 分析用、シグマアルドリッチ社製)、超純

水装置 PURELAB flex (ORGANO 社製) で製造した超純水および PURIC-ω (ORGANO 社製) により製造した超純水 (H_2O) を使用した。

２. 試薬

本研究では以下の装置を用いた。

紫外線ランプ：Handy UV Lamp SLUV-6、AS ONE 社製

キセノンランプ：MAX-303 Compact Xenon Light Source、ASAHI SPECTOR 社製

LC-MS：AQUITY UPLC H-Class、AQUITY PDA eλ Detector、Xevo TQ-S cronos、Waters 社製

LC-QTOF-MS：AQUITY UPLC H-Class、AQUITY PDA eλ Detector、Xevo G2-XS QTof、Waters 社製

中圧分取装置：Isolera One、Biotage 社製および Pure C-850、Buchi 社製

高圧分取装置：LC-20AD ポンプ，DGU-20A オンラインデガッサ，SIL-20AC オートインジェクター，CTO-20AC カラムオーブン，CBM システムコントローラ，SPD-M20A フォトダイオードアレイ検出器，FRC-10A フラクションコレクタ、shimadzu 社製

NMR 装置：ECZ600R，ECZ800，ECZL800、JEOL 社製

３. 反応溶液の調製

物質 **1** および物質 **2** の紫外線による生成物を分析するにあたり、**1** または **2** を石英製の試験管に 10 mg 量りとり、5 mL の HFIP または DCM を加えて溶解した。この溶液に対して波長 254 nm の紫外線 (UV_{254}) を約 0.5 mW/cm^2 の強度で 16～18 hr 照射した。このようにして得られた反応溶液をメタノールで 200 倍に希釈して表 1 の条件により生成物の確認を行った。

物質 **1** および物質 **2** の紫外線による生成物を分離、精製するにあたり、**1** または **2** を石英製の試験管 1 本あたり 10～50 mg 量りとり、5 mL の HFIP または DCM を加えて溶解した。この溶液に対して UV_{254} を約 0.5 mW/cm^2 の強度で 16～64 hr 照射した。この操作で得られた反応溶液をエバポレーターで濃縮乾固し、分離精製用の試料とした。

４. 生成物の分離精製

１）物質 1 から生成した物質の分離精製

物質 **1** の紫外線照射による生成物を得るため、物質 **1** の HFIP 溶液に波長 254 nm の紫外線を 16 または 64 hr 照射した。生成物の増量のため、この操作を計 3 回行い、それぞれ 62.9、57.7 および 163.7 mg の反応生成物を得た。これらの反応生成物について、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Si. C. C. (*n*-Hex-EtOAc)) およびオクタデシルシリル化シリカゲル (ODS) カラムを用いた分取 HPLC (ODS HPLC (MeOH-H_2O または MeCN-H_2O, COSMOSIL 5C_{18}-MS-II, 4.5 または 20 mL/min, 10 × 250 または 20 × 250 mm, 5 mm, Nacalai Tesque)) により順次分離、精製を行い、生成物 **1a** (5.1 mg)、**1b** (0.9 mg)、**1c** (1.4 mg)、**1d** (1.0 mg)、**1e** (0.7 mg) および **1h** (16.0 mg) を得た。

２）物質 2 から生成した物質の分離精製

物質 **2** の紫外線照射による生成物を得るため、物質 **2** の DCM 溶液に波長 254 nm の紫外線を 64 hr 照射した。生成物の増量のため、この操作を計 2 回行い、それぞれ 283.8 および 312.9 mg の反応生成物を得た。これらの反応生成物について、Si. C. C. (*n*-Hex-EtOAc) および ODS HPLC (MeOH-H_2O, COSMOSIL 5C_{18}-MS-II, 4.5 mL/min, 10 × 250 mm, 5 mm, Nacalai Tesque) により順次分離、精製を行い、生成物 **2a** (2.6 mg)、**2b**

表 1　LC/MS の分析条件

LC conditions	Column temp.	35°C
	Flow rate	0.2 mL/min.
	Injection volume	2 μL
	Detector	PDA and MS
Column	AQCUITY UPLC® HSS C18 (2.1 × 100 mm, 1.8 μm, Waters, USA)	
Mobile phase	Solvent A	H_2O/formic acid/1 mol/L ammonium formate (99.4/0.5/0.1, v/v/v)
	Solvent B	MeCN/formic acid (99.5/0.5, v/v)
	Gradient system	20% B (0 min) 20-100% B (15 min, Linear) 100% B (40 min) 20% B (5 min)
PDA condition	Wave length	210-400 nm
MS conditions	Capillary voltage	3.0 kV
	Cone voltage	30 V
	Source temp.	150°C
	Desolvation temp.	500°C
	Desolvation flow	1000 L/h
	Cone flow	50 L/h
	Ionization mode	ESI (+) and (−)
	Acquisition type	SCAN (*m/z* 100-800) for Xevo TQ-S cronos MS^E (*m/z* 50-1000, collision 20-30 V) for Xevo G2-XS QTof

(0.5 mg)、**2c** (2.6 mg)、**2d** (2.0 mg)、**2e** (0.1 mg)、**2f** (1.6 mg) および **2g** (1.25 mg) を得た。

５. 生成物の構造解析

１）精密質量測定

生成物 **1a**–**1h** および **2a**–**2g** を測定対象物質として、LC-QTof-MS を用いて精密質量測定を行った。測定した質量電荷比はロイシンエンケファリンによる質量電荷比の校正 (*m/z* 556.2771 for positive ion mode; *m/z* 554.2615 for negative ion mode) を行い、その結果に基づいて各生成物の分子式を決定した。

２）NMR 測定

生成物 **1a**–**1e, 1h** および **2a**–**2g** を測定対象物質として、1D-NMR (^{1}H NMR、^{13}C NMR、DEPT および 1D-NOE) および 2D-NMR (Correlation spectroscopy (COSY)、Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (HMQC)、Heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy (HMBC)、Nuclear Overhauser effect spectroscopy (NOESY) および Long Range Heteronuclear Single Quantum Multiple Bond Correlation (LR-HSQMBC)) による構造解析を行った。測定温度は室温とし、測定対象物質由来の化学シフト (δ_H for ^{1}H NMR, δ_C for ^{13}C NMR) は、残留溶媒に由来するシグナル (MeOH-d_4: 3.30 ppm for ^{1}H NMR, 49.0 ppm for ^{13}C NMR; DMSO-d_6: 2.49 ppm for ^{1}H NMR, 39.5 ppm for ^{13}C NMR) を基準シグナルとして示した。カップリングによる ^{1}H NMR の分裂パターンは、シングレット (s) 、ダブレット (d)、トリプレット (t)、セプテット (sep)、ダブルダブレット (dd)、マルチプレット (m) およびオーバーラップ (o) で示し、シグナルの分裂幅は *J* 値 (Hz) で示した。また、^{1}H NMR のシグナル面積比は整数で示

した。

3）プロダクトイオンスペクトルの測定

生成物 **2c** および **2e** を測定対象物質として、LC-MS によりプロダクトイオンスペクトルを測定した。衝突解離エネルギーはそれぞれ 30 eV および 40 eV とした。得られたプロダクトイオンスペクトルは、LC-QTOF-MS の MS^E モードで測定したスペクトルと比較し、同一のイオンについて、その精密質量から分子式を決定した。

6．遺伝毒性の評価

生成物 **1a**–**1h** および **2a**–**2g** の遺伝毒性を Ames 試験の変異原性を予測する(Q)SAR 手法 (Ames/QSAR) により評価するため、各物質はその構造式を SMILES 記法で作成し、SDF ファイル形式に変換した。Ames/QSAR を行うためのソフトとしては、知識ベース型の Derek Nexus (Lhasa 社) および統計ベース型の Case Ultra (MultiCASE 社) を用いた。Case Ultra のモジュールは GT1_BMUT を使用した。それぞれのソフトに作成した SDF ファイルをインポートし、Ames 変異原性を予測した。本研究では、Derek Nexus のバージョンは 6.4.1 (生成物 **1a**–**1g**) および 6.4.0 (生成物 **2a**–**2g**)、Case Ultra のバージョンは 1.2.9.1 を使用した。

C. 研究結果及び考察

1．物質 1 の紫外線照射により生成する物質の構造解析

物質 **1** の HFIP 溶液に対して UV_{254} を照射し、反応溶液を MeOH で 200 倍希釈した溶液について LC/MS 分析を行った。その結果、図 1 に示したように PDA クロマトグラムで生成物 **1a**–**1h** が検出された [3]。そこで、この反応生成物を Si. C. C. および ODS HPLC を用いて分離したところ、生成物 **1a**–**1e**, **1h** が得られた。このうち、生成物 **1d** は分離精製の過程で新たに見出した物質であった。得られた生成物については高分解能 MS スペクトルや各種 NMR スペクトルを用いて構造解析を行った。なお、生成物 **1f** および **1g** については高分解能 MS スペクトルによりその構造推定を行った。各生成物の ^1H および ^{13}C NMR の帰属は表 2 に示した。

1）生成物 1a の構造解析

生成物 **1a** は白色アモルファスとして得られ、その分子式はポジティブイオンモード

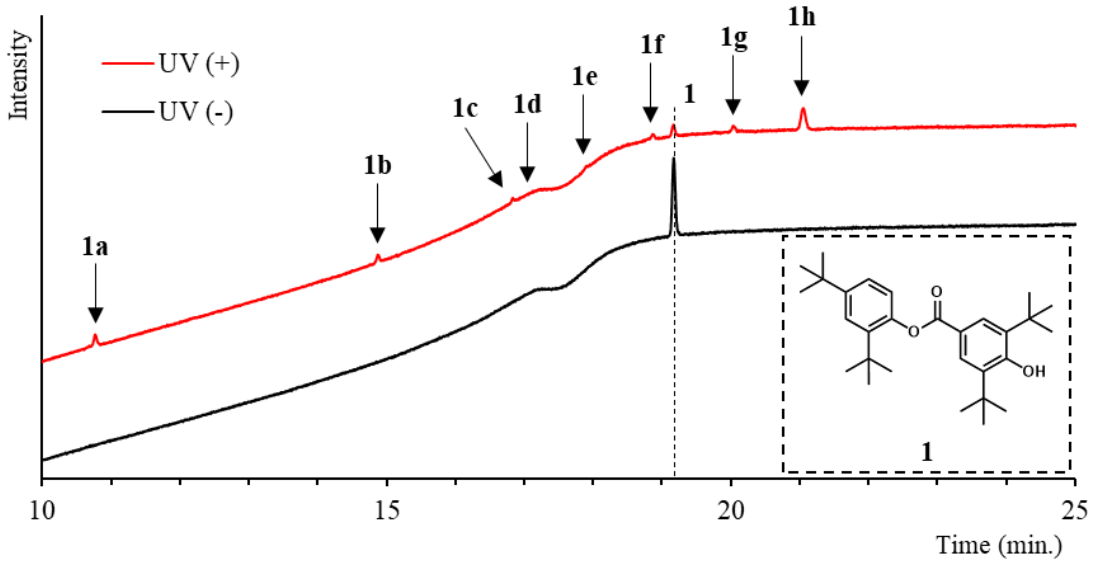


図 1　PDA chromatograms of compound **1** in HFIP with and without UV irradiation

表 2　^{1}H and ^{13}C spectroscopic data for compounds **1a**–**1e**, and **1h** (600 or 800 MHz in

Position	1a			1b			1c			1d			1e			1h		
	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H
1	122.6	C		130.3	C		117.6	C		129.4	C		130.1	C		130.7	C	
2	128.1	CH	7.88 (s)	129.0	CH	7.64 (s)	128.1	CH	7.93 (s)	151.7	C		128.6	CH	7.61 (s)	128.6	CH	7.57 (s)
3	138.4	C		138.3	C		136.3	C		138.4	C		138.5	C		138.5	C	
3-C(CH_3)	35.5	C		35.6	C		34.3	C		36.1	C		35.7	C		35.7	C	
3-C($\underline{CH_3}$)	30.5	CH_3	1.44 (s)	30.5	CH_3	1.44 (s)	30.0	CH_3	1.45 (s)	30.5	CH_3	1.44 (s)	30.5	CH_3	1.45 (s)	30.5	CH_3	1.46 (s)
4	159.9	C		159.8	C		159.8	C		123.9	CH	7.31 (d, 2.5)	160.1	C		159.7	C	
5	171.2	C		198.6	C		163.6	C		143.4	C		202.0	C		203.5	C	
5-C(CH_3)										35.2	C							
5-C($\underline{CH_3}$)										32.1*	CH_3	1.32 (s)						
6				130.2	C					127.0	CH	7.06 (d, 2.5)	121.0	C		119.9	C	
7				131.2	CH	7.68 (d, 2.2)				127.6	C		160.8	C		161.1	C	
8				136.7	C					152.3	C		118.5	CH	6.95 (d, 8.7)	138.7	C	
8-C(CH_3)				35.7	C											36.1	C	
8-C($\underline{CH_3}$)				29.8	CH_3	1.40 (s)										29.9	CH_3	1.46 (s)
9				162.0	C					116.4	CH	6.88 (d, 8.5)	133.8	CH	7.59 (dd, 8.7, 2.5)	131.5	CH	7.60 (d, 2.4)
10				116.8	CH	6.84 (d, 8.3)				126.6	CH	7.27 (dd, 8.5, 2.4)	142.4	C		140.9	C	
10-C(CH_3)													35.1	C		35.2	C	
10-C($\underline{CH_3}$)													31.8	CH_3	1.28 (s)	31.9	CH_3	1.27 (s)
11				131.1	CH	7.52 (dd, 8.3, 2.2)				144.4	C		130.3	CH	7.57 (d, 2.5)	128.9	CH	7.47 (d, 2.4)
11-C(CH_3)										34.9	C							
11-C($\underline{CH_3}$)										32.0*	CH_3	1.32 (s)						
-$\underline{CH}$(CF_3)							66.6	CH	6.45 (sep, 6.2)									
-CH($\underline{CF_3}$)							120.8	C										
12										130.2	CH	7.21 (d, 2.4)						

の高分解能 ESI-MS (positive HRESIMS) の *m/z* 251.1651 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{15}H_{23}O_3$, 251.1642) より $C_{15}H_{22}O_3$ と決定した。生成物 **1a** の ^{1}H NMR ではδ_H 1.44 (18H, s)、7.88 (2H, s)、^{13}C NMR ではδ_C 30.5 (CH_3)、128.1 (CH)、35.5、122.6、138.4、159.9、171.2 (each C) に由来するシグナルが観測された。このうち、δ_H 1.44 (18H, s)、δ_C 30.5 (CH_3)、35.5 (each C) に由来するシグナルの存在から物質 **1** に由来する 2 つの *tert*-butyl 基の存在が示唆された。また、δ_H 7.88 (2H, s)、δ_C 128.1 (CH)、122.6、138.4、159.9 (each C) に由来するシグナルの存在、およびδ_C 171.2 (C) に由来するシグナルの存在から、生成物 **1a** は四置換ベンゼン構造を有し、それぞれの置換基は分子式や HMBC 相関より、2 つの *tert*-butyl 基、1 つのカルボキシ基および 1 つの水酸基であることが示唆された。これらの置換基は、δ_H 7.88 (2H, s) に由来するシグナルの存在から、対称構造となるように位置していると考えられた。以上の 1D-NMR データと、図 2 に示した詳細な HMBC 相関による解析から、生成物 **1a** は物質 **1** のカルボン酸部位に由来する 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoic acid (CAS RN®: 1421-49-4) であることが明らかとなった。生成物 **1a** は掲載されている文献が多数存在し、広く知られている物質であった。

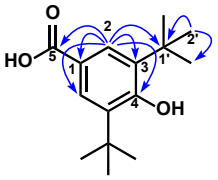


図 2　Key HMBC correlations of product **1a**

2）生成物 1b の構造解析

生成物 **1b** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 383.2589 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{25}H_{35}O_3$, 383.2581) より $C_{25}H_{34}O_3$ と決定した。生成物 **1b** の ^{1}H NMR ではδ_H 1.40 (9H, s)、1.44 (18H, s)、6.84 (1H, d, 8.3)、7.52 (1H, dd, 8.3, 2.2)、7.64 (2H, s)、7.68 (1H, d, 2.2)、^{13}C NMR ではδ_C 29.8、30.5 (each CH_3)、116.8、129.0、131.1、131.2 (each CH)、35.6、35.7、130.2、130.3、136.7、138.3、159.8、162.0、198.6 (each C) に由来するシグナルが観測された。このうち、^{1}H NMR

スペクトルでδ_H 1.44 (18H, s)、7.64 (2H, s) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1b** は生成物 **1a** と共通の部分構造を有することが示唆され、^{13}C NMR でδ_C 198.6 (C) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1a** のカルボキシ基に相当する構造がカルボニル基に変化していることが示唆された。また、^{1}H NMR スペクトルでδ_H 6.84 (1H, d, 8.3)、7.52 (1H, dd, 8.3, 2.2)、7.68 (1H, d, 2.2) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1b** は生成物 **1a** に相当するベンゼン環の他に 1,3,4-三置換ベンゼン構造を有し、それぞれの置換基は分子式や図 3 に示した HMBC 相関より、1 つの *tert*-butyl 基、1 つのカルボニル基および 1 つの水酸基であることが示唆された。以上の解析と、図 3 に示した詳細な HMBC 相関による解析から、生成物 **1b** は (3-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl)(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)methanone であることが明らかとなった。類似物質 (CAS RN®: 29372-72-3) を扱った文献 [4] はいくつか存在するものの、生成物 **1b** はこれまでに報告のない物質であった。

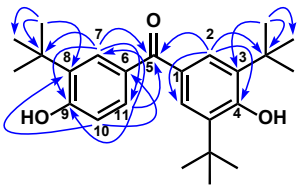


図 3　Key HMBC correlations of product **1b**

3）生成物 1c の構造解析

生成物 **1c** は白色アモルファスとして得られ、その分子式はネガティブイオンモードの高分解能 ESI-MS (negative HRESIMS) の *m/z* 399.1391 $[M-H]^-$ (calcd. for $C_{18}H_{21}O_3F_6$, 399.1400) より $C_{18}H_{22}O_3F_6$ と決定した。生成物 **1c** の ^{1}H NMR ではδ_H 1.45 (18H, s)、6.45 (1H, sep, 6.2)、7.93 (2H, s)、^{13}C NMR ではδ_C 30.0 (CH_3)、66.6、128.1 (each CH)、34.3、117.6、120.8、136.3、163.6、163.6 (each C) に由来するシグナルが観測された。このうち、^{1}H NMR スペクトルでδ_H 1.45 (18H, s)、7.93 (2H, s) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1c** は生成物 **1a** と共通の部分構造を有することが示唆され、^{13}C NMR でフッ素原子とのカップリングにより七重線に分裂したδ_C 66.6 (CH) および四重線に分裂したδ_C 120.8 (C) に由来するシグナルが観測されたことから、反応溶液の調製で用いた HFIP が生成物 **1c** 内に存在することが示唆された。以上の解析と、図 4 に示した詳細な 2D-NMR 相関による解析から、生成物 **1c** は 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-yl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate であることが明らかとなった。生成物 **1c** はこれまでに報告のない物質であった。また、生成物 **1c** は物質 **1** の溶解溶媒として用いた HFIP が生成に関与したと考えられることから、実際の合成樹脂製品中では生成しないと考えられた。

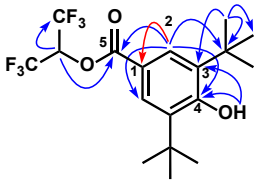


図 4　Key HMBC and LR-HSQMBC correlations of product **1c**
Blue arrows, HMBC correlations;
red arrows, LR-HSQMBC correlations

4）生成物 1d の構造解析

生成物 **1d** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は negative HRESIMS の *m/z* 353.2481 $[M-H]^-$ (calcd. for $C_{24}H_{33}O_2$, 353.2486) より $C_{24}H_{34}O_2$ と決定した。生成物 **1d** の ^{1}H NMR ではδ_H 1.32、1.32、1.44 (each 9H, s)、6.88 (1H, d, 8.5)、7.06 (1H, d, 2.5)、7.21 (1H, d, 2.4)、7.27 (1H, dd, 8.5, 2.4)、7.31 (1H, d, 2.5)、^{13}C NMR ではδ_C

30.5、32.0、32.1 (each CH_3)、116.4、123.9、126.6、127.0、130.2 (each CH)、34.9、35.2、36.1、127.6、129.4、138.4、143.4、144.4、151.7、152.3 (each C) に由来するシグナルが観測された。このうち、^{1}H NMR スペクトルでδ_H 1.32、1.32、1.44 (each 9H, s) および ^{13}C NMR スペクトルでδ_C 30.5、32.0、32.1 (each CH_3)、34.9、35.2、36.1 (each C) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物**1d**は構造中に*tert*-butyl 基が 3 つ存在することが示唆された。また、^{1}H NMR でδ_H 6.88 (1H, d, 8.5)、7.21 (d, 2.4)、7.27 (dd, 8.5, 2.4) に由来するシグナルが観測されたことから 1,2,4-三置換ベンゼン構造、およびδ_H 7.06 (d, 2.5)、7.31 (d, 2.5) に由来するシグナルが観測されたことから 1,2,3,5-四置換ベンゼン構造が構造中に存在することが示唆された。それぞれの置換基は、^{1}H NMR および ^{13}C NMR から 3 つの *tert*-butyl 基、分子式から 2 つの水酸基であることが示唆され、HMBC 相関および 1D-NOE スペクトルから生成物 **1d** はジフェニル構造であることが示唆された。以上の解析と、図 5 に示した詳細な HMBC 相関および 1D-NOE スペクトルによる解析から、生成物 **1d** は 3,5,5'-tri-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (CAS RN®: 31604-07-6) であることが明らかとなった。本物質は 1971 年に NMR スペクトルの研究[5] で用いられた物質であった。

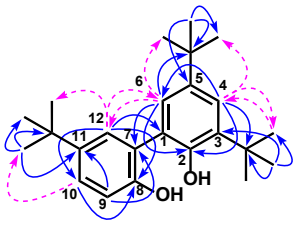


図 5　Key HMBC and 1D-NOE correlations of product **1d**
Blue arrows, HMBC correlations;
purple dashed arrows, 1D-NOE correlations

５）生成物 1e の構造解析

生成物 **1e** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 383.2586 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{25}H_{35}O_3$, 383.2581) より $C_{25}H_{34}O_3$ と決定した。生成物 **1e** の ^{1}H NMR ではδ_H 1.28 (9H, s)、1.45 (18H, s)、6.95 (1H, d, 8.7)、7.57 (1H, d, 2.5)、7.59 (1H, dd, 8.7, 2.5)、7.61 (2H, s)、^{13}C NMR ではδ_C 30.5、31.8 (each CH_3)、118.5、128.6、130.3、133.8 (each CH)、35.1、35.7、121.0、130.1、138.5、142.4、160.1、160.8、202.0 (each C) に由来するシグナルが観測された。このうち、^{1}H NMR スペクトルでδ_H 1.45 (18H, s)、7.61 (2H, s) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1e** は生成物 **1a** と共通の部分構造を有することが示唆され、^{13}C NMR で d_C 202.0 (C) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1a** のカルボキシ基に相当する構造がカルボニル基に変化していることが示唆された。また、^{1}H NMR スペクトルでδ_H 6.95 (1H, d, 8.7)、7.57 (1H, d, 2.5)、7.59 (1H, dd, 8.7, 2.5) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1e** は生成物 **1a** に相当するベンゼン環の他に 1,2,4-三置換ベンゼン構造を有し、それぞれの置換基は分子式や図 6 に示した HMBC 相関および NOESY 相関より、1 つの *tert*-butyl 基、1 つのカルボニル基および 1 つの水酸基であることが示唆された。以上の解析と、図 6 に示した詳細な 2D-NMR 相関による解析から、生成物 **1e** は (5-(*tert*-butyl)-2-hydroxyphenyl)(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)methanone であることが明らかとなった。生成物 **1e** はこれまでに報告のない物質であった。

６）生成物 1h の構造解析

生成物 **1h** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の

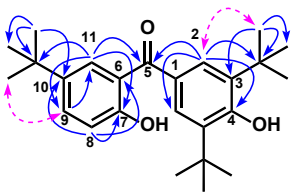


図 6　Key HMBC and NOESY correlations of product **1e**
Blue arrows, HMBC correlations;
purple dashed arrows, NOESY correlations

m/z 439.3207 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{29}H_{43}O_3$, 439.3207) より $C_{29}H_{42}O_3$ と決定した。生成物 **1h** の ^{1}H NMR ではδ_H 1.27、1.46 (each 9H, s)、1.46 (18H, s)、7.47 (1H, d, 2.4)、7.57 (2H, s)、7.60 (1H, d, 2.4)、^{13}C NMR ではδ_C 29.9、30.5、31.9 (each CH_3)、128.6、128.9、131.5 (each CH)、35.2、35.7、36.1、119.9、130.7、138.5、138.7、140.9、159.7、161.1、203.5 (each C) に由来するシグナルが観測された。このうち、^{1}H NMR スペクトルでδ_H 1.46 (18H, s)、7.57 (2H, s) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1h** は生成物 **1a** と共通の部分構造を有することが示唆され、^{13}C NMR でδ_C 203.5 (C) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1a** のカルボキシ基に相当する構造がカルボニル基に変化していることが示唆された。また、^{1}H NMR スペクトルでδ_H 7.47 (1H, d, 2.4)、7.60 (1H, d, 2.4) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **1h** は生成物 **1a** に相当するベンゼン環の他に 1,2,3,5-四置換ベンゼン構造を有し、それぞれの置換基は分子式や図 7 に示した HMBC 相関および LR-HSQMBC 相関より、２つの *tert*-butyl 基、１つのカルボニル基および１つの水酸基であることが示唆された。以上の解析と、図 7 に示した詳細な 2D-NMR 相関による解析から、生成物 **1h** は (3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl)(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)methanone であることが明らかとなった。生成物 **1b** と同様に、類似物質（CAS RN®: 29372-72-3）を扱った文献 [4] はいくつか存在するものの、生成物 **1h** はこれまでに報告のない物質であった。

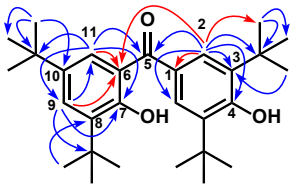


図 7　Key HMBC and LR-HSQMBC correlations of product **1h**
Blue arrows, HMBC correlations;
red arrows, LR-HSQMBC correlations

７）生成物 1f および 1g の構造解析

生成物 **1f** および **1g** は物質 **1** の紫外線照射により生成が確認されたものの、その再現性は良好ではなかった。そのため、MS スペクトルでの解析のみを行った。生成物 **1f** および **1g** の分子式は negative HRESIMS の *m/z* 426.2286 $[M-H]^-$ および *m/z* 426.2282 $[M-H]^-$ (calcd. for $C_{25}H_{32}NO_5$, 426.2286) より $C_{25}H_{33}NO_5$ と決定した。分子式 $C_{25}H_{33}NO_5$ を有する物質が生成物 **1f** および **1g** の２種類であったことから、これらの生成物は、分子式 $C_{25}H_{34}O_3$ を有する生成物 **1b** および **1e** から生成した物質と考えられた。このことから、図 8 に示したように、生成物 **1f** および **1g** は生成物 **1b** および **1e** のプロトンがニトロ基に置き換わった構造と推定された。生成物 **1f** および **1g** は、物質 **1** の HFIP 溶液に混入した窒素酸化物または紫外線照射中に溶液中で生成した窒素酸化物と生成物 **1b** および **1e** の求電子置換反応またはラジカル反応により生成したと推定された。生成物 **1f** および **1g** はこれまでに報告のない物質であった。

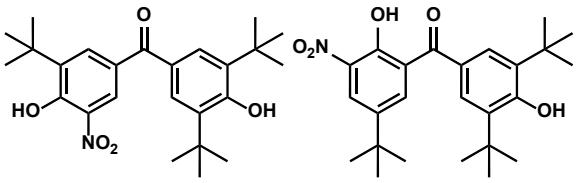


図 8　Estimated structures of products **1f** and **1g**

8）生成物 1a–1h の生成経路の推定

物質 **1** の紫外線照射により得られた生成物の構造から、その生成経路について図 9 のように考察した。紫外線による反応機構として光 Fries 転位がよく知られており、この反応では図 10 に示したようにアシルフェノールエステルのアシル基が転位反応を起こし、アシルフェノールが生成する。本研究でも同様の転位反応により、物質 **1** から生成物 **1b**, **1e** および **1h** が生成したと推定された。また生成物 **1f** および **1g** は、物質 **1** の溶液中に混入した窒素酸化物または紫外線照射中に溶液中で生成した窒素酸化物と生成物 **1b** および **1e** の求電子置換反応またはラジカル反応により生成したと推定された。一方、生成物 **1a** および **1c** は、物質 **1** の紫外線照射によるホモリシスまたは加水分解を経由して生成したと推定された。生成物 **1d** は、生成物 **1a** および **1c** が生成する過程で生じた 2,4-di-*tert*-butylphenol が二量化して生成したと推定された。

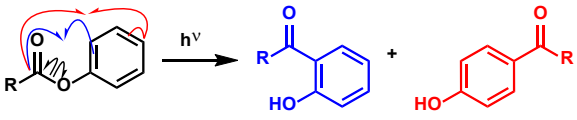


図 10　Reaction mechanism of the photo-Fries rearrangement

2．物質 2 の紫外線照射により生成する物質の構造解析

物質 **2** の DCM 溶液に対して UV_{254} を照射し、反応溶液を MeOH で 200 倍希釈した溶液について LC/MS 分析を行った。その結果、図 11 に示したように PDA クロマトグラムで生成物 **2a**–**2g** の生成が検出された。[3] そこで、この反応生成物を Si. C. C. および ODS HPLC を用いて分離したところ、生成物 **2a**–**2g** が得られた。このうち、生成物 **2e** は分離精製の過程で新たに見出した物質であった。また、保持時間 15. 0 分のピークは分離精製により消失した。得られた生成物 **2a**–**2g** については高分解能 MS スペクトルや各種 NMR スペクトルを用いて構造解析を行った。各生成物の ^{1}H および ^{13}C NMR の帰属は表 3 に示した。

1）生成物 2b の構造解析

生成物 **2b** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 241.1484 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{11}H_{21}N_4S$, 241.1487) より $C_{11}H_{20}N_4S$ と決定した。生成物 **2b** の ^{1}H NMR では δ_H 0.89 (3H, t, 7.2)、3.08 (2H, t, 7.5)、^{13}C NMR では δ_C 14.4 (CH_3)、23.7、29.9、30.3、30.4、30.4、30.7、33.0 (each CH_2) に由来するシグナルが観測された。これらのシグナルから、生

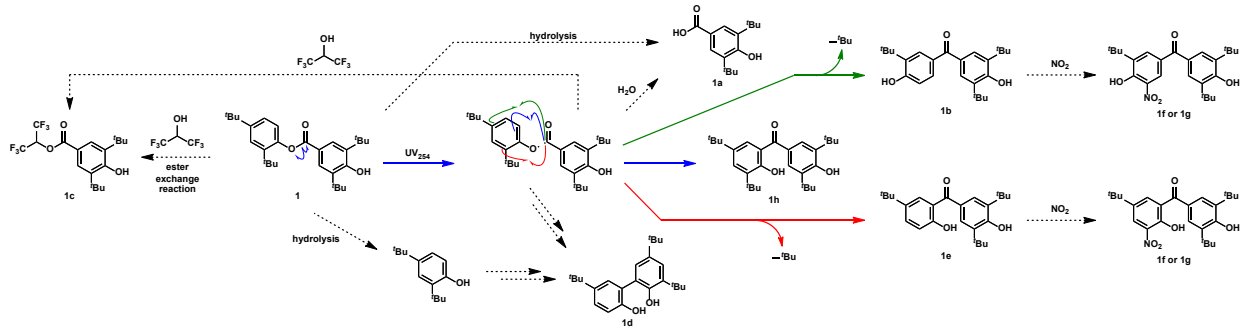


図 9　Estimated formation pathways of products **1a**–**1h**

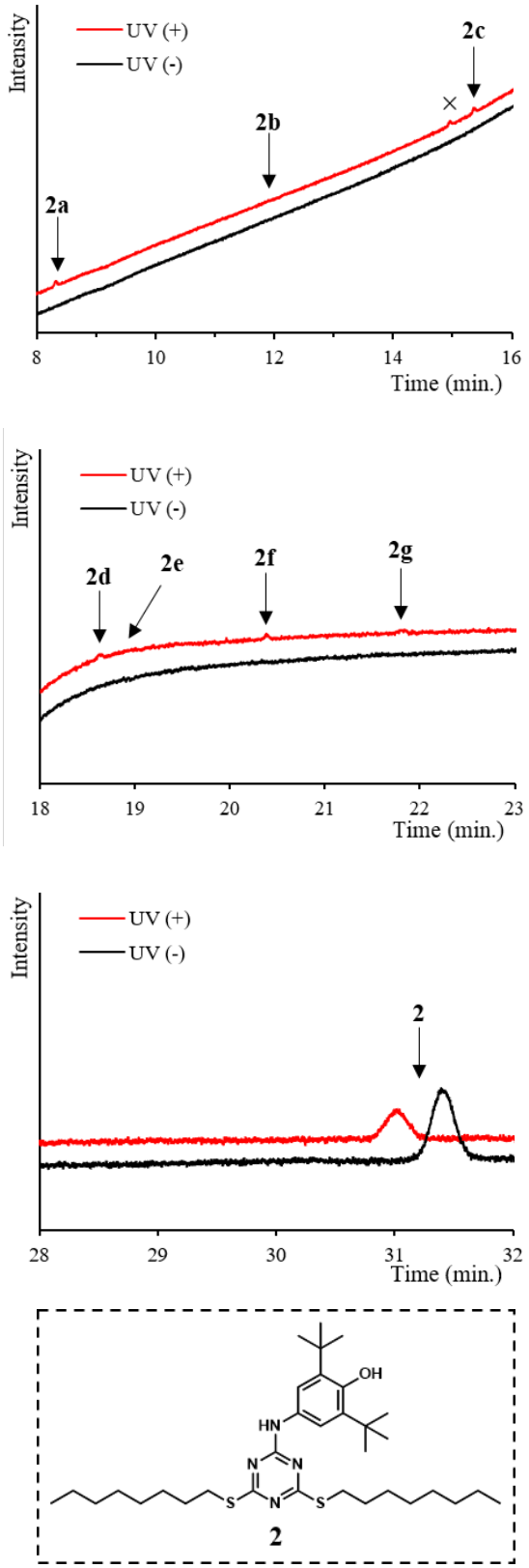


図 11　PDA chromatograms of compound **2** in DCM with and without UV irradiation (8–16, 18–23, and 28–32 min)

成物 **2b** の部分構造としてチオオクチル基が存在することが示唆された。また、^{13}C NMR でδ_C 165.5 (CH)、166.4、182.6 (each C) に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **2b** は部分構造としてトリアジン環構造を有することが示唆された。さらに、^{1}H NMR でδ_H 8.14 (1H, s)、^{13}C NMR でδ_C 165.5 (CH) が観測されたことから、生成物 **2b** のトリアジン環は二置換体であることが示唆された。以上の解析と、図 12 に示した詳細な 2D-NMR 相関による解析から、生成物 **2b** は 4-(octylthio)-1,3,5-triazin-2-amine であることが明らかとなった。生成物 **2b** はこれまでに報告のない物質であった。

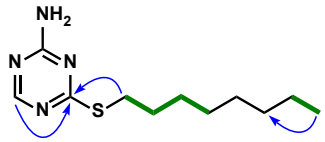


図 12　Key HMBC and COSY correlations of product **2b**
Blue arrows, HMBC correlations;
green bonds, COSY correlations

2）生成物 2a の構造解析

生成物 **2a** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 257.1435 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{11}H_{21}N_4OS$, 257.1431) より $C_{11}H_{20}N_4OS$ と決定した。その分子式および生成物 **2a** の ^{1}H NMR および ^{13}C NMR には芳香族メチン炭素に由来するシグナルが観測されなかったことから、生成物 **2a** は生成物 **2b** の芳香族メチンプロトンが水酸基に置き換わった構造であることが示唆された。以上の解析と、図 13 に示した詳細な 2D-NMR 相関による解析から、生成物 **2a** は 4-amino-6-(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ol であることが明らかとなった。生成物 **2a** はこれまでに報告のない物質であった。

表 3　^{1}H and ^{13}C spectroscopic data for compounds **2a**, **2b**, **2d**, **2f**, and **2g** (600 or 800 MHz in DMSO-d_6 or MeOH-d_4)

Position	**2a**[a]			**2b**[b]			**2d**[a]			**2f**[a]			**2g**[a, #]		
	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H	δ_C	type	δ_H
2	158.3*			165.5	CH	8.14 (s)	164.5	CH	8.30 (s)	178.8	C		181.2	C	
4	154.1*			166.4	C		161.6	C		163.6	C		161.2	C	
4-N$\underline{H}_2$												7.43 (s)			
4-N$\underline{H}$-															10.28, 10.49 (s)
6	182.0	C		182.6	C		180.5	C		178.8	C		180.4	C	
1'	29.4	CH_2	2.93 (br s)	30.7	CH_2	3.08 (t, 7.5)	29.1	CH_2	3.02 (t, 7.0)	29.0	CH_2	3.00 (t, 7.4)	51.5, 51.6	CH_2	2.96-3.15 (o)
2'	29.0	CH_2	1.56 (quin, 7.3)	30.4	CH_2	1.68 (quin, 7.5)	28.5*	CH_2	1.61 (m)	29.2	CH_2	1.60 (quin, 7.4)			
3'	28.2	CH_2	1.33 (quin, 7.3)	29.9	CH_2	1.43 (quin, 7.5)	28.1*	CH_2	1.52 (quin, 7.0)	28.3	CH_2	1.34 (quin, 7.4)			
4'	28.6*	CH_2	1.25 (o)	30.3	CH_2	1.32 (o)	28.6*	CH_2	1.11-1.29 (o)	28.6*	CH_2	1.25 (o)			
5'	28.6*	CH_2	1.25 (o)	30.4	CH_2	1.28 (o)	30.3*	CH_2	1.11-1.29 (o)	28.7*	CH_2	1.25 (o)			
6'	31.2	CH_2	1.23 (o)	33.0	CH_2	1.29 (o)	31.1	CH_2	1.11-1.29 (o)	31.2	CH_2	1.22 (o)			
7'	22.1	CH_2	1.24 (o)	23.7	CH_2	1.31 (o)	22.1	CH_2	1.11-1.29 (o)	22.1	CH_2	1.24 (o)	22.1	CH_2	1.23 (o)
8'	14.0	CH_3	0.84 (t, 7.1)	14.4	CH_3	0.89 (t, 7.2)	14.0	CH_3	0.80 (t, 7.0)	14.0	CH_3	0.84 (t, 7.1)	13.9	CH_3	0.82 (o)
1''													29.5	CH_2	2.96-3.15 (o)
2''															
3''															
4''															
5''															
6''															
7''													22.1	CH_2	1.23 (o)
8''													13.9	CH_3	0.82 (o)
1'''							130.2	C					129.8, 129.9	C	
2'''							118.3	CH	7.32 (s)				118.2, 118.5	CH	7.39, 7.45 (s)
3'''							139.6	C					139.6, 139.7	C	
3'''-$\underline{C}(CH_3)$							34.7	C					34.7, 34.7	C	
3'''-C($\underline{CH_3}$)							30.3	CH_3	1.33 (s)				30.3, 30.3	CH_3	1.36, 1.36 (s)
4'''							150.2	C					150.5, 150.7	C	
4'''-O$\underline{H}$															6.88, 6.91 (s)

[a]Measured in DMSO-d_6

[b]Measured in MeOH-d_4

*Assignments may be interchanged

#Only Key chemical shifts are shown

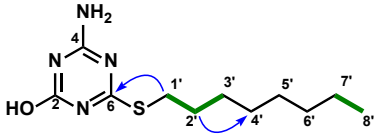


図 13　Key HMBC and COSY correlations of product **2a**

Blue arrows, HMBC correlations; green bonds, COSY correlations

3）生成物 2d の構造解析

生成物 **2d** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 445.2988 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{25}H_{41}N_4OS$, 445.3001) より $C_{11}H_{20}N_4S$ と決定した。生成物 **2d** の ^{1}H NMR および ^{13}C NMR が生成物 **2b** と同様のシグナルパターンを示したことから、生成物 **2d** は生成物 **2b** と共通の部分構造を有することが示唆された。また、生成物 **2d** の ^{1}H NMR でδ_H 1.33 (18H, s)、7.32 (2H, s)、^{13}C NMR では δ_C 30.3 (CH_3)、118.3 (CH)、34.7、130.2、139.6、150.2 (each C) に由来するシグナルが観測された。これらのシグナルから、生成物 **2d** の構造中に 1,3,4,5-四置換ベンゼンの存在が示唆された。この四置換ベンゼンは、^{1}H NMR のδ_H 1.33 (18H, s) および 7.32 (2H, s) に由来するシグナルより、生成物 **1a** と共通の部分構造を有することが示唆された。以上の解析と、図 14 に示した詳細な 2D-NMR 相関による解析から、生成物 **2d** は 2,6-di-*tert*-butyl-4-((4-(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phenol（CAS RN®: 1570097-37-8）であることが明らかとなった。生成物 **2d** は光硬化性印刷材料の添加剤として米国特許 [6] に記載されている物質

であった。

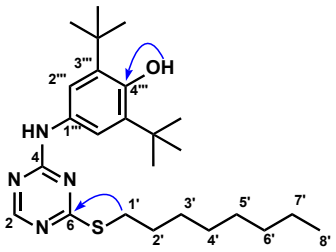


図 14　Key HMBC correlations of product **2d**

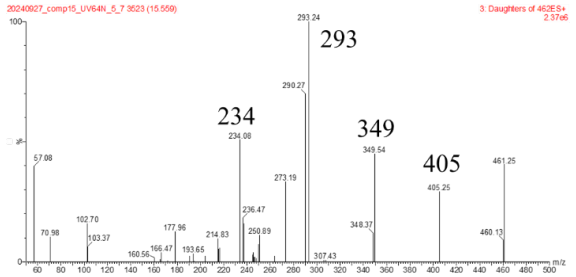


図 15　MS/MS spectrum (30 eV) of the $[M+H]^+$ ion of product **2c**

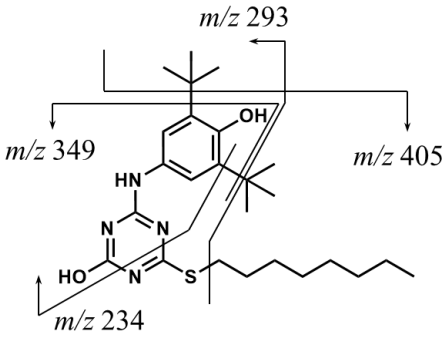


図 16　MS/MS fragment of the $[M+H]^+$ ion of product **2c**

４）生成物 2c の構造解析

生成物 **2c** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 461.2951 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{25}H_{41}N_4O_2S$, 461.2945) より $C_{25}H_{40}N_4O_2S$ と決定した。その分子式より、生成物 **2c** は生成物 **2d** のいずれかのプロトンが水酸基に置き換わった構造であることが示唆された。NMR スペクトルによる構造解析を試みたものの、生成物 **2c** の NMR スペクトルはシグナルのブロードニングにより解析が困難であったため、*m/z* 461 をプリカーサーイオンとするプロダクトイオンスペクトルにより構造解析を行った。その結果、プロダクトイオンスペクトルにおいて図 15 に示したような *m/z* 405、349、293、234 のシグナルが観測されたことから、これらのプロダクトイオンは図 16 に示したような構造であることが示唆された。このことから、生成物 **2c** は生成物 **2d** の芳香族メチンプロトンが水酸基に置き換わった構造であることが示唆された。また、生成物 **2a** の NMR スペクトルもブロードニングしていたことから、生成物 **2a** のような部分構造を有している物質は、その NMR スペクトルがブロードニングすると考えられた。以上のことから、生成物 **2c** は 4-((3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)amino)-6-(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ol であると推測された。生成物 **2c** はこれまでに報告のない物質であった。

５）生成物 2e の構造解析

生成物 **2e** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 543.2186 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{22}H_{39}N_8S_4$, 543.2175) より $C_{22}H_{38}N_8S_4$ と決定した。生成物 **2e** の ^{1}H NMR スペクトルは生成物 **2a** および **2b** とほぼ同様のスペクトルパターンを示したものの、^{13}C NMR スペクトルでは試料量が極小量であったためにほとんどシグナルが観測されなかった。そこで、分子式および *m/z* 543 をプリカーサーイオンとするプロダクトイオンスペクトルにより構造解析を行った。その結果、プロダクトイオンスペクトルにおいて図 17 に示したような *m/z* 305、273、193、161、102 のシグナルが観測されたことから、これらのプロダクトイオンは図 18 に示したような構造であることが示唆された。以上のことから、生成物 **2e** は 6,6'-disulfanediylbis(4-(octylthio)-1,3,5-triazin-2-amine) であると推測された。生成物 **2e** はこれまでに報告のない物

質であった。

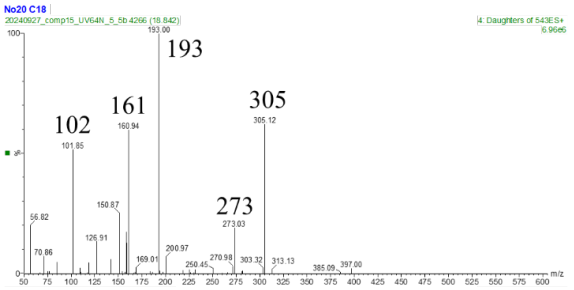


図 17　MS/MS spectrum (40 eV) of the $[M+H]^+$ ion of product **2e**

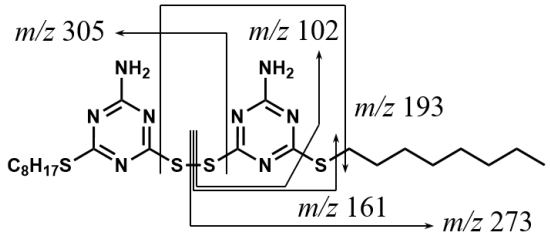


図 18　MS/MS fragmentation of the $[M+H]^+$ ion of product **2e**

6）生成物 2f の構造解析

生成物 **2f** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 385.2452 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{19}H_{37}N_4S_2$, 385.2454) より $C_{19}H_{36}N_4S_2$ と決定した。生成物 **2f** の ^{1}H NMR スペクトルは生成物 **2a** や **2b** とほぼ同様のスペクトルパターンを示したものの、^{13}C NMR スペクトルは芳香族炭素に由来するシグナルが２つのみ（δ_C 163.6、178.8 (each C)）観測された。このことから、生成物 **2f** は生成物 **2b** の芳香族メチンプロトンがチオオクチル基に置き換わった構造であることが示唆された。以上の解析と、図 19 に示した詳細な 2D-NMR 相関による解析から、生成物 **2f** は 4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-amine（CAS RN®: 119644-90-5）であることが明らかとなった。生成物 **2f** は、ガンマ線照射された PP または LDPE をクロロホルム中、物質 **2** 存在下で加熱還流した際に生成した物質 **2** のキノン体 (4-((4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl)imino)-2,6-di-*tert*-butylcyclo-hexa-2,5-dien-1-one, CAS RN®: 119644-89-2) が、系中に存在する水により加水分解して生成した物質として報告されていた [7]。

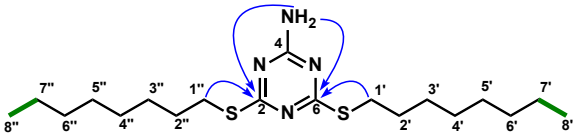


図 19　Key HMBC and COSY correlations of product **2f**
Blue arrows, HMBC correlations;
green bonds, COSY correlations

7）生成物 2g の構造解析

生成物 **2g** は白色アモルファスとして得られ、その分子式は positive HRESIMS の *m/z* 605.3937 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{33}H_{57}N_4O_2S_2$, 605.3917) より $C_{33}H_{56}N_4O_2S_2$ と決定した。その分子式より、生成物 **2g** は物質 **2** の酸化体であることが示唆された。生成物 **2g** の ^{1}H NMR スペクトルでは芳香族領域において二本一対のシングレットシグナルが３種類（δ_H 6.88 および 6.91 (合計 1H)、7.39 および 7.45 (合計 2H)、10.28 および 10.49 (合計 1H)）観測された。また、^{1}H NMR において、チオエーテル近傍のメチレン炭素に由来するδ_H 3 ppm 付近のシグナルが極めて複雑なシグナルとして観測され、チオオクチル基末端のメチル炭素に由来するδ_H 0.8 ppm 付近のシグナルも単なるトリプレットシグナルの重なりでは説明できない複雑な分裂パターンを示した。これらのシグナルは、^{1}H NMR 測定を 100℃で行うことにより著しく単純化した。このことから、生成物 **2g** はアトロプ異性を有する可能性が示唆された。一方、^{13}C NMR においてはδ_C 51 ppm 付近に物質 **2** では観測されなかったメチレン炭素に由来するシグナルが観測された。このメチレン炭素は、HMBC 相関の解析により、チオエーテル近傍のメチレン炭

素に帰属された。このように低磁場シフトしたメチレン炭素に由来するシグナルが観測されたことから、生成物 **2g** は物質 **2** の 1 つのチオエーテルがスルホキシドとなった物質であることが示唆された。また、硫黄原子の酸化によりトリアジン環の電子密度が低下し、それに隣接するアミンの二重結合性が増大した結果、NMR の時間スケールでは平均化されないアトロプ異性が生じ、これに起因して NMR スペクトルの複雑化が生じたと考えられた。以上の解析と、図 20 に示した詳細な 2D-NMR 相関による解析から、生成物 **2g** は 2,6-di-*tert*-butyl-4-((4-(octylsulfinyl)-6-(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phenol であることが明らかとなった。生成物 **2g** はこれまでに報告のない物質であった。

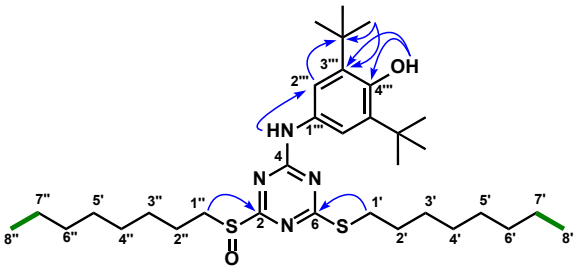


図 20　Key HMBC and COSY correlations of product **2g**
Blue arrows, HMBC correlations;
green bonds, COSY correlations

8）生成物 2a–2g の生成経路の推定

物質 **2** の紫外線照射により得られた生成物の構造から、その生成経路について図 20 のように考察した。生成物 **2g** は物質 **2** の酸化体であることから、物質 **2** の紫外線照射中に溶液中に存在する酸素により、生成物 **2g** が生成したと推定された。生成物 **2d** は物質 **2** の脱チオオクチル体であることから、

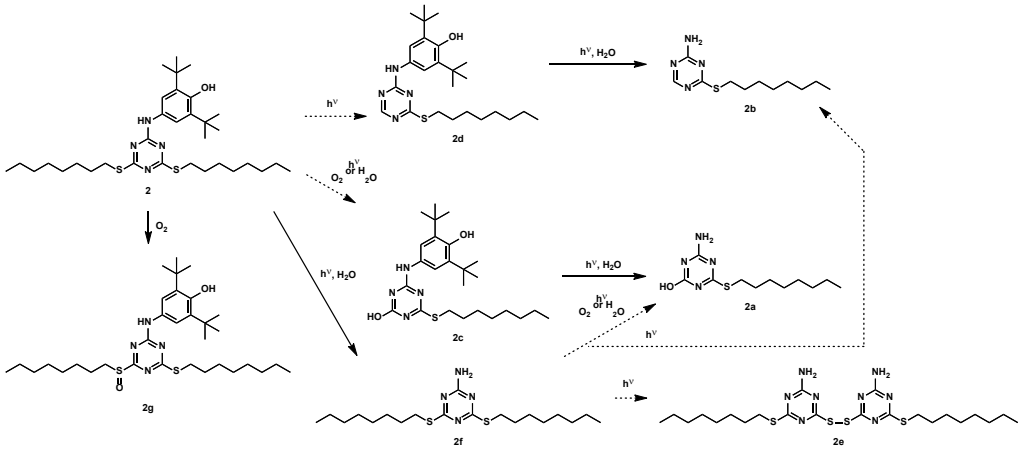


図 21　Estimated formation pathways of products **2a**–**2g**

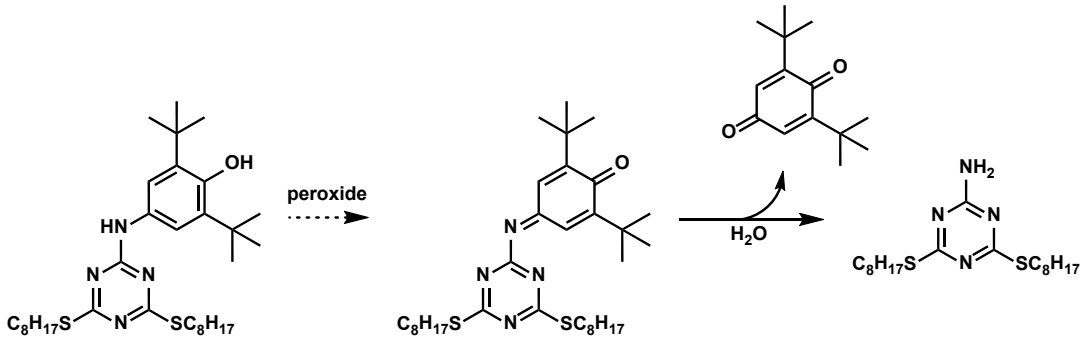


図 22　Proposed Mechanism for the Elimination of the Phenol Moiety

物質 **2** の紫外線照射中にチオオクチル基が脱離して物質 **2d** が生成したと推定された。チオオクチルが脱離する際、酸素や水が付加することで、生成物 **2c** が生成したと推定された。また、物質 **2** は既知の文献[7]により、図 21 に示したように物質 **2** の合成樹脂の炭素鎖中に存在するペルオキシドによるキノン体への変換、続く水による加水分解により物質 **2** 中のフェノールが脱離することが提唱されていることから、生成物 **2f** は紫外線を駆動力とした同様の機構で生成したと推定された。生成物 **2a** および **2b** については、生成物 **2c** および **2d** から同様の機構でフェノールが脱離、または生成物 **2f** からのチオオクチル基の脱離により生成したと推定された。生成物 **2e** は、生成物 **2f** のメチレン炭素と硫黄原子間のホモリシスを介する二量化により生成したと推定された。

３．紫外線照射により得られた生成物の毒性評価

本研究により得られた生成物 **1a**–**1h** および **2a**–**2g** について、その遺伝毒性を Ames/QSAR により評価した。その結果、専門家が定義した構造アラートに基づいて Ames 変異原性を予測する Derek Nexus においては、すべての生成物が INACTIVE と判定された。また、機械学習により学習した膨大なデータを統計的に評価する手法によって Ames 変異原性を予測する CASE Ultra においても、すべての生成物が Negative と判定された。これらの結果から、紫外線照射により物質 **1** および物質 **2** から生成し得る化学物質については、Ames 変異原性に基づく遺伝毒性の懸念は低いと考えられた。

D．結論

本研究では令和 6 年度の研究で着目した７物質のうち、2 物質を取り上げ、紫外線照射により得られる生成物の構造解析を行った。その結果、物質 **1** から得られた 6 種の生成物（**1a**–**1e**, **1h**）の構造を明らかにし、2 種の生成物（**1f**, **1g**）の構造を推定した。また、物質 **2** から得られた 5 種の生成物（**2a**, **2b**, **2d**, **2f**, **2g**）の構造を明らかにし、2 種の生成物（**2c**, **2e**）の構造を推定した。これらの構造式を基にして、Derek Nexus および Case Ultra による Ames/QSAR による遺伝毒性評価を行ったところ、全ての生成物が INACTIVE および Negative と判定された。これらのことから、紫外線照射により物質 **1** および物質 **2** から生成し得る物質については、Ames 変異原性に基づく遺伝毒性の懸念が低いことが明らかとなった。今後は、残りの 5 物質について同様に調査を行うとともに、この調査手法が実態に即した方法として妥当かどうかを併せて検討する予定である。

E. 参考文献

1) 呉地伝夫: 抗酸化剤に関する研究 IV ブチルヒドロキシアニソール（BHA）の光分解, 衛生化学, 13, 191–196 (1967)
2) 原納靖子, 星野乙松, 浮田忠之進: 大豆油中に添加した BHT の紫外線による分解について, 衛生化学, 13, 197–201 (1967)
3) 令和 6 年度食品衛生基準科学研究費補助金　食品安全科学研究事業食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究　総括・分担研究報告書, p 138–153 (2025)
4) Fukuda Y., Yokoyama Y.: Cosmetics containing triterpene acids and 2,6-di-*tert*-butylphenol derivatives, Japanese Patent JP2010030927A (2010)
5) Leupold I., Musso H., Vičar J.: Aromatic Solvent Induced Shifts (ASIS) in the N.M.R. Spectra of *tert*-Butyl-, *tert*-Butoxy-and Nitro(*tert*-butyl)benzene

Derivatives, *Chemische Berichte*, 104, 40–49 (1971)

6) Boukaftane C., Lee E.: Method of improving light stability of flexographic printing plates featuring flat top dots, United States Patent US20180297388 A1 (2018)

7) Allen D. W., Leathard D. A.: The unexpected degradation of an internal standard in the HPLC determination of antioxidants in gamma-irradiated food contact polyolefins: a possible basis for a chemical test for an irradiated plastic, Smith C., *Chemistry & Industry*, **2**, 38–39 (1989)

＜その５＞　市販ゴム製手袋の溶出規格適合性に関する実態調査

研究協力者　若山　貴成　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　權田　結乃　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　藪谷　充孝　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　六鹿　元雄　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　山口　未来　　国立医薬品食品衛生研究所
研究代表者　阿部　裕　　国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

食中毒の多くは、食品取扱者の手を介した二次汚染によって発生するため、食品を取り扱う事業者では手袋を着用して作業することが多い。食品に接触する用途に使用する手袋の材質は、主にゴム、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルであり、そのうち、ゴム製の手袋は伸縮性に優れ、フィット感が強いことから細かい作業に向いており、事業者だけでなく、一般家庭での調理にも用いられている。

食品に接触する用途に使用する手袋は、食品衛生法の器具に該当するため、食品衛生法の規格基準に適合しなければならない。ゴム製器具に対しては、材質規格としてカドミウム、鉛および2-メルカプトイミダゾリン、溶出規格としてフェノール、ホルムアルデヒド、亜鉛、重金属および蒸発残留物の規格が設定されている[1]。これらの規格に適合することが確認された製品には、製品包装や外箱などに食品衛生法に適合している旨の表示がなされている。

ゴム製手袋の溶出規格において規制対象とされている主な物質について概説する。フェノールは、酸化防止剤として使用されるモノフェノール類のスチレン化フェノール、または充填剤として使用する熱硬化性フェノール樹脂の未反応フェノールが溶出するとされ、規格値は5 μg/mL以下に設定されている[2]。ホルムアルデヒドは、充填剤として使用されるホルムアルデヒドを原料とする樹脂中の未反応ホルムアルデヒドおよび分解生成物が溶出する可能性が高いとされている。亜鉛は、製造に際して多量に添加される加硫助剤の酸化亜鉛や加硫促進剤のジチオカルバミン酸亜鉛などに由来する[2]。亜鉛そのものの有害性は低いが、配合された添加剤等の溶出を評価する指標として亜鉛の溶出量が用いられており、ほ乳器具を除く一般用製品では、規格値は15 μg/mL以下に設定されている。蒸発残留物は、食品擬似溶媒に移行する揮発性の低い物質の総量であり、規格値は60 μg/mL以下に設定されている。

名古屋市の保健センターが実施した食品営業許可施設（40施設）に対する聞き取り調査（内部資料、非公開データ）によると、4施設（10%）において「食品衛生法適合」の表示がない手袋が使用されていた。さらに、適合の表示がある手袋を使用していた36施設のうち、29施設（81%）では、それらの手袋が食品衛生法に適合しているという認識がなかった。これらの結果は、食品営業許可施設において、適合表示のないゴム製手袋が使用されている実態と、それに伴うゴム製手袋からの溶出物が食品へ移行するリスクを示唆している。しかしながら、適合表示がないゴム製手袋の規格基準への適合性に関する検証はこれまでに報告されていない。その溶出実態を明らかにすることは、食品を取り扱う現場の安全管理や今後の規制運用を検討する上で極めて重要である。

そこで本研究では、市販ゴム手袋の実態を把握することを目的として、適合表示がない市販ゴム製手袋を中心に、フェノール、ホルムアルデヒド、亜鉛および蒸発残留物について、食品衛生法の溶出規格への適合性を検証するとと

もに、各種金属類の溶出量を測定した。食品擬似溶媒は、規格基準に従い、フェノール、ホルムアルデヒドおよび蒸発残留物の分析では水、各種金属類の分析では4%酢酸を用いた。浸漬法では、食品に接する面（表面）および手が接する面（裏面）の表面積の合計とするため、表裏の材質が同じであったとしても、加工の相違などによって、表裏の溶出量に差が認められる可能性がある点を考慮した。

B．研究方法

１．試料

表 1 に示すとおり、市販のゴム製手袋 28 検体（適合表示あり 9 検体、適合表示なし 19 検体）を対象とした。材質の内訳は、ニトリルブタジエンゴム 17 検体、天然ゴム 8 検体、クロロプレンゴム 3 検体であった。このうち、天然ゴム 2 検体（No.24 および 25）およびクロロプレンゴム 2 検体（No.27 および 28）は表裏の材質が異なるものであり、2 検体(No.6 および 8)はパウダーが塗布されていた。

２．試薬・試液類

１）試薬・試液等

試薬は、アセトニトリル（富士フイルム和光純薬、高速液体クロマトグラフ用)、アセチルアセトンおよび酢酸アンモニウム（関東化学、特級)、酢酸（富士フイルム和光純薬、特級)、水は超純水製造装置（Milli-Q Reference、 メルク製）で精製したものを使用した。

アセチルアセトン試液は、酢酸アンモニウム 150 g を水に溶解し、酢酸 3 mL およびアセチルアセトン 2 mL を加えた後、水で 1,000 mL として調製した。4%酢酸溶液は、酢酸 40 mL に水を加えて 1,000 mL として調製した。

標準原液は、フェノール標準原液（1,000 mg/L 水溶液、関東化学、水質試験用)、ホルムアルデヒド標準原液（1 mg/mL メタノール溶液、関東化学、JCSS 化学分析用)、亜鉛（Zn)、鉛（Pb)、マグネシウム（Mg)、アルミニウム（Al)、カルシウム（Ca)、クロム（Cr)、マンガン（Mn)、鉄（Fe)、銅（Cu)、ひ素（As）およびカドミウム（Cd）は標準原液（1,000 mg/L、関東化学、JCSS 化学分析用）を使用した。

内部標準原液は、ベリリウム（Be)、インジウム(In)およびタリウム(Tl)標準液(1,000 mg/L、関東化学、JCSS 化学分析用)、ゲルマニウム(Ge)およびイットリウム(Y)標準原液(1,000 mg/L、関東化学、原子吸光分析用）を使用した。これらの内部標準原液を 4%酢酸溶液で希釈し、Be および Ge は 0.1 μg/mL、Y、In および Tl は 0.01 μg/mL となる混合内部標準溶液を調製した。

３．試験溶液の調製

検体表面のほこり等を除去したのち、表面積 1 cm^2 あたり 2 mL の割合の食品擬似溶媒を用いて溶出試験を行い試験溶液を調製した。食品擬似溶媒は、水および 4%酢酸を使用した。浸漬法では、片面 5 cm×5 cm（両面で計 50 cm^2）以上の検体をあらかじめ 60℃に加温した食品擬似溶媒に浸し、水浴で 60℃30 分間加温して試験溶液とした。片面溶出法では、100 cm^2 の検体を片面溶出器に設置し、あらかじめ 60℃に加温した 200 mL の食品擬似溶媒を注ぎ入れたのち、水浴で 60℃30 分間加温して試験溶液とした。

４．分析対象物の定量

１）フェノール

食品擬似溶媒として水を用いた試験溶液を用い、ビスフェノール A 類試験法 [3]に従い、HPLC（Nexcera lite、島津製作所製）を用いて試験溶液中のフェノール濃度を定量した。

検量線は、フェノール標準原液を水で希釈して 100 μg/mL としたのち、この溶液を段階的に希釈し、0.5、1、2、5 および 10 μg/mL とした標準溶液を用いて作成した。分析法の性能評価における添加溶液は、100 μg/mL 溶液 1 mL にブランク溶液を加えて 20 mL に定容して調製した（5 μg/mL)。

HPLC 条件

カラム：TSKgelODS-80Ts、 5 μm、 4.6 mm ×250 mm（東ソー製）、 移動相 A: 水、 移動相 B: アセトニトリル、 グラジエント条件: B 30%（0.0 min）→ B 100%（35 min）→B 100%（45 min）→ B 30%（45.01 min）→ B 30%（55 min）、 流速 : 1.0 mL/min、 カラム温度 : 40℃、 注入量：20 μL、 測定波長：217 nm。

2）ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドの定量は、先行研究[4)]を参考に実施した。食品擬似溶媒として水を用いた試験溶液を用い、水で 10 倍に希釈したのち、アセチルアセトン試液 10 mL を混和し、60℃の水浴中で 10 分間加温した。この溶液の波長 415 nm における吸光度を吸光光度計（UV-2600、島津製作所製）により測定し、試験溶液中のホルムアルデヒド濃度を求めた。

検量線は、ホルムアルデヒド標準原液を水で希釈して 100 μg/mL としたのち、この溶液を段階的に希釈し、0.04、0.1、0.2、0.4 および 1 μg/mL とした標準溶液を用いて作成した。分析法の性能評価における添加溶液は、100 μg/mL 溶液 400 μL にブランク溶液を加えて 10 mL に定容して調製した（4 μg/mL）

3）蒸発残留物

事前に耐熱ガラス製蒸発皿を 105℃で 2 時間乾燥させ、デシケーター中で放冷し、重量（前重量）を測定して使用した。食品擬似溶媒として水を用いた試験溶液 200 mL を耐熱ガラス製蒸発皿に入れ、ホットプレート上で蒸発乾固し、105℃で 2 時間乾燥させ、デシケーター中で放冷し、重量（後重量）を測定した。前重量と後重量の差から、試験溶液中の蒸発残留物量を求めた。

4）各種金属類

Zn、Pb 等の有害元素および既報[5)]で検出された金属等は、食品擬似溶媒として 4%酢酸を用いて溶出試験を行った。得られた試験溶液を 4%酢酸で 50 倍（必要に応じて 500 倍）に希釈し、ICP-MS（ICP-MS7850、アジレントテクノロジー社製）で測定した。得られた定量値から試験溶液中の濃度を求めた。

各元素の質量数は、Mg（24）、Al（27）、Ca（44）、Cr（52）、Mn（55）、Fe（56）、Cu（63）、Zn（66）、As（75）、Cd（111）および Pb（208）を用いた。内部標準は、Be（9）、Ge（72）、Y（89）、In（115）および Tl（205）を用い、混合内部標準溶液はオンライン添加システムを用いて自動的に添加した。

検量線は、各種金属標準原液を 4%酢酸で希釈し、Zn および Ca が 15 μg/mL、その他の金属が 1 μg/mL となる混合溶液としたのち、この溶液を段階的に希釈して、Zn 濃度が 0.015、0.03、 0.09、 0.3、 0.6 および 1.5 μg/mL となる混合標準溶液を用いて作成した。内部標準として、Mg、Al および Ca には Be を、Cr、Mn、Fe、Cu および Zn には Ge を、As には Y を、Cd には In を、Pb には Tl を用い、試験溶液中の各濃度を求めた。

分析法の性能評価は、溶出規格が設定されている Zn および Pb について行った。Pb 10 μg/mL 溶液は、Pb 標準原液を 4%酢酸で 100 倍希釈して調製した。添加溶液は、Zn 標準原液 750 μL、Pb 10 μg/mL 溶液 5 mL にブランク溶液を加えて 50 mL に定容して調製した（Zn 15 μg/mL、Pb 1 μg/mL）。なお、その他の元素についても参考として同様に評価を行った。

ICP-MS 条件は以下の通りとした。

プラズマ高周波出力：1550 W、 プラズマガス : アルゴン、 プラズマガス流量 : 15 L/min、コリジョンガス：ヘリウム、 コリジョンガス流量 : 4.3 mL/min、補助ガス流量 : 0.7 mL/min、測定モード：Al は No Gas モード、その他はコリジョンモード、 繰り返し測定回数：3

5）分析法の性能評価

器具及び容器包装に関する分析法の性能評

価の手引き[3]に従い、1 日 2 併行 5 日間の枝分かれ試験を実施した。ブランク試料には、食品衛生法適合の表示があり、フェノール、ホルムアルデヒドおよび Pb の溶出量が定量下限値以下であることを確認したものを用いた。ただし、Zn の溶出量については規格値の 1/10 未満となる試料の探索が困難であったため、溶出量が規格値の 1/5 程度であったものをトレース試料として用いた。

ブランクまたはトレース試料を用いて試験溶液を調製し、ブランク溶液とした。ブランク溶液に規格値となるように分析対象物質を添加して添加溶液を調製した。ブランク溶液および添加溶液より得られた測定値から性能パラメータ（真度、併行精度および室内精度）を算出した。なお、Zn については、添加溶液の分析値からブランク溶液の分析値を差し引いた値を用いて性能パラメータを算出した。

C．研究結果及び考察

１．分析対象物および溶出条件の検討

フェノールについては、4-アミノアンチピリンによる呈色反応を用いた定量法が通知試験法として採用されているが、本報では、フェノールを分析対象物としており、フェノールの通知試験法よりも操作が簡便なビスフェノール A 類試験法を用いた。ホルムアルデヒドについては、告示試験法として試験溶液と対照液の呈色を目視で比較し、適否を判定するいわゆる限度試験法が示されており、適否の判定基準を補足するため、試験溶液の呈する色が対照液の呈する色とほとんど差がない場合の限界量は 4 ppm（4 μg/mL）に相当することが示されている[6]。本報では、先行研究[4]を参考とした機器分析による定量法を採用し、規格値を 4 μg/mL と設定して適否判定を行った。また、告示試験法における重金属試験は、酸性下において硫化ナトリウム試液によって暗色を呈する金属性物質の量を目視で判定する試験であり、個々の溶出量を把握することができない。そのため、本研究では Pb 等の有害元素および既報[5]で検出された金属等の溶出量を ICP-MS により分析することにより、重金属の規格への適合性を検証した。

溶出操作は、告示試験法の溶出試験における試験溶液の調製法に従った。本研究における検体はゴム製手袋に限定され、使用温度は 100℃以下が想定されるため、60℃による溶出試験のみを実施した。また、令和 7 年 5 月 30 日の改正前は、溶出操作前に水洗浄することとされていたが、手袋は他の器具と異なり使用前に洗浄しないことが多いと考えられるため、本研究では改正後の操作に従い、水洗浄をせずに表面のほこり等の除去のみを行ったのちに溶出操作に供することとした。

２．分析法の性能評価

フェノールおよび Zn の分析法については、器具及び容器包装に関する試験法（通知試験法）において、性能パラメータの目標値が、真度 90～110%、室内精度 10%以下と設定されている。また、Pb の溶出試験については、ガラス等の器具・容器包装を対象としたものではあるが、同様の目標値が設定されている。一方、ホルムアルデヒドについては、告示試験法は目視により適否判定するものであるため、目標値は示されていない。しかし、先行研究[7]における機器分析による定量法は、上記の目標値を満たすものであった。そのため、ホルムアルデヒドも含め、すべての分析法について、真度 90～110%、室内精度 10%以下を目標値として設定した。

選択性については、ブランク溶液を各分析法に従って試験した結果、分析対象物質以外に由来し、分析値の正の誤差要因になり得る信号がないことを確認した。また、いずれの分析法においても、検量線の決定係数（R^2）は 0.9996 以上であり、良好な直線性を示した。各分析法の定量下限値、性能パラメータ等を

表 2 に示した。真度は 98.0～101.0%、室内精度は 0.5～2.1%であり、いずれの分析法においても目標値を満たしていた。規格基準が設定されていない金属類は、表 3 に結果を示した。

以上の結果から、今回対象とした分析法はいずれも十分な性能を有していることが確認された。Zn 試験の試験室間共同試験[8]では、ICP-MS の感度が良いため、測定時の検体の希釈倍率が高い場合、希釈時の誤差が定量値に反映されてしまうと考察されていたが、本研究においては、試験溶液を 50 倍に希釈しても十分な性能を有していることが確認された。

３．実態調査結果

１）フェノールおよびホルムアルデヒド

フェノールおよびホルムアルデヒドの溶出量はすべての検体で定量下限値未満であり、適合表示がない製品であっても食品衛生法の規格値を満たした。

２）蒸発残留物

各検体の結果を表 4 に示した。浸漬法を用いて行った結果、適合表示がある 9 検体は 5.0～48.5 μg/mL であり、いずれも規格値（60 μg/mL 以下）を満たした。水洗浄をせずに溶出操作を行ったことを考慮すると十分に規格を満たしていると判断された。一方、適合表示のない 19 検体では、4 検体が規格値を超過した。規格値を超過した 4 検体については片面溶出法を用いた再試験を実施した。その結果、ニトリルブタジエンゴム製の検体 No.13 と天然ゴム製の検体 No.24 は、それぞれ 190 および 79.5 μg/mL と規格値を超過した。検体 No.24 は、表裏で材質が異なる検体であり、片面溶出法では大きく減少したが、規格を満たさなかった。検体 No.20 および No.27 はそれぞれ 51.0 および 24.0 μg/mL となり、片面溶出法では規格を満たした。これは、製造工程において表面と裏面で異なる加工や処理が施された結果、表裏で溶出量に差が生じたためと推察された。

３）Zn

各検体からの Zn 溶出量を表 4 に示した。Zn は浸漬法において、適合表示のある 9 検体はすべて規格値（15 μg/mL 以下）を満たした。一方、適合表示のない 19 検体中 8 検体は規格値を超過した。そこで、規格値を超過した 8 検体について、片面溶出法を用いて、表面のみを対象に再試験した。その結果、検体 No.13 ニトリルブタジエンゴム製と検体 No.27 クロロプレンゴム製の 2 検体の濃度はそれぞれ、15.9 および 40.9 μg/mL と規格値を超過した。

また、規格値を超過した 8 検体の浸漬法と片面溶出法による溶出量を比較した結果、7 検体は浸漬法と比べて Zn 濃度が低値を示した。検体 No.24 および No.25 については、表裏の材質が異なることが両法における Zn 溶出量の差異の要因と考えられた。その他の 5 検体では、浸漬法による Zn 溶出量が片面溶出法と比べて 1.4～3.4 倍高かった。本結果は、他機関における分析でも再現性が得られたことから、表裏で溶出量に差があることが明らかとなった。このようにゴム製手袋では、溶出方法によって溶出量が大きく変わる可能性があるため、規格試験を実施する際は片面溶出法により食品接触面からの溶出量を測定する必要があることが示唆された。

４）Pb 等の有害元素

本研究では、有害元素として Cr、As、Cd および Pb を分析対象として選択して測定した。一般に、Cr の有害性は主として Cr(VI)に起因することが知られている。本研究で用いた ICP-MS 法では Cr の価数を区別した測定はできないため、本研究における Cr は三価および六価を含む Total Cr として評価した。これ

らの元素はすべての検体で定量下限値（0.050 μg/mL）未満であった。

５）その他の金属類

各検体からのその他の金属類の溶出量を表 4 に示した。食品衛生法への適合表示の有無に関わらず、すべての検体から Ca が検出された。材質別に Ca 溶出量を比較すると、ニトリルブタジエン製 17 検体、天然ゴム製 8 検体およびクロロプレン製 3 検体の平均溶出量はそれぞれ、19.2、229 および 28.2 μg/mL であり、天然ゴム製手袋では他の材質と比べて約 10 倍高い値を示した。ゴム製品では、充填剤として炭酸カルシウムが広く利用されるが、天然ゴム製手袋では炭酸カルシウムが多量に使用されると考えられた。また、Ca の溶出量が多い検体では蒸発残留物の量も多い傾向がみられることから、Ca が蒸発残留物の主な成分となっていることが推察された。

その他については、Al が適合表示の無い 5 検体から 0.07～0.43 μg/mL 検出されたが、適合表示がある検体からは検出されなかった。その他の金属に関しては、溶出量と適合表示の有無との関連はみられず、Fe は 20 検体から 0.05～0.51 μg/mL、Mg は 16 検体から 0.1～3.9 μg/mL、Mn が 2 検体から 0.05 および 0.11 μg/mL 検出された。一方、Cu はいずれの検体においても定量下限未満であった。

以上のように、今回分析対象とした金属類については、Ca の溶出量が多い検体が存在し、これらの検体では蒸発残留物の量も多い傾向がみられたが、適合表示の有無と各金属類の溶出量に明らかな関連性は確認できなかった。

D. 結論

「食品衛生法適合」の表示がない市販ゴム製手袋を中心に 28 検体を用いて、ゴム製器具の溶出規格が設定されているフェノール、ホルムアルデヒド、Zn および蒸発残留物の試験を実施し、食品衛生法への適合性を検証するとともに、各種金属類の溶出量を測定した。

今回用いた検体では、フェノールおよびホルムアルデヒドの溶出量はすべての検体で定量下限値未満であり、適合表示がない製品であっても食品衛生法の規格値を超過するものは存在しなかった。一方、蒸発残留物および Zn の規格については、適合表示のあるゴム製手袋 9 検体は、いずれも規格を満たしたが、適合表示のないゴム製手袋 19 検体のうち、3 検体が規格値を超過した。そのほか、Pb 等の有害元素はいずれの検体からも検出されなかったが、一部の検体では Ca の溶出量が多く、これらの検体では蒸発残留物の量も多い傾向がみられたことから、Ca が蒸発残留物の主な成分となっていることが推察された。

一部の食品営業許可施設では食品衛生法に適合していない手袋が使用されている可能性があるほか、大部分の施設では、食品衛生法への適合性を意識せずに手袋を使用していることから、食品営業許可施設に対して「食品衛生法に適合」する製品を使用するよう指導するとともに、一般消費者への注意喚起が必要と考えられた。

E. 参考文献

1)「食品，添加物等の規格基準」（昭和 34 年 12 月 28 日，厚生省告示第 370 号）

2) 日本薬学会編. 衛生試験法・注解. 金原出版, 2020, p. 701‐704.（ISBN 978-4-307-47049-0）

3)「器具及び容器包装に係る規格基準に関する試験法等の取扱いについて」（令和 7 年 5 月 30 日，消費者庁食品衛生基準審査課長通知，消食基第 362 号）

4) 平成 30 年度厚生労働科学研究費補助金 食品用器具・容器包装等に使用される化学物質に関する研究 分担研究報告書，p 23-31 (2020)

5) Wakui C, Kawamura Y, Maitani T. Migrants from

Dis-posable Gloves and Residual Acrylonitrile. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), 42, 322–328 (2001).
6) 「合成樹脂製の器具及び容器包装の規格について」(昭和42 年3 月8 日, 厚生省環境衛生局食品化学課長通知, 環食化第 7006 号)
7) 令和 6 年度食品衛生基準科学研究費補助金 食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 分担研究報告書, p 66-74 (2025).
8) Shibata H, Mutsuga M, Abe Y, et al., Interlaboratory study on zinc test for food-contact rubber products. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), 56, 123–131 (2015).

表１　試料一覧

Sample No.	Label	Material	Country of origin
1	Yes	NBR	China
2	Yes	NBR	Malaysia
3	Yes	NBR	Thailand
4	Yes	NBR	Vietnam
5	Yes	NBR	Vietnam
6	Yes	NR	Vietnam
7	Yes	NR	Thailand
8	Yes	NR	Indonesia
9	Yes	NR	Malaysia
10	No	NBR	Malaysia
11	No	NBR	Indonesia
12	No	NBR	Thailand
13	No	NBR	China
14	No	NBR	Thailand
15	No	NBR	Thailand
16	No	NBR	Malaysia
17	No	NBR	Malaysia
18	No	NBR	China
19	No	NBR	Thailand
20	No	NBR	Malaysia
21	No	NBR	Thailand
22	No	NR	China
23	No	NR	Malaysia
24	No	NR/Not specified	China
25	No	NR/Cotton	Sri Lanka
26	No	CR	Indonesia
27	No	CR/Cotton	Malaysia
28	No	CR/NBR	Sri Lanka

Label — Yes = compliance with the Food Sanitation Act of Japan; No = non-compliance
NBR: Nitrile Butadiene Rubber, NR: Natural Rubber, CR: Chloroprene Rubber
/: the material of the front side (left) and the back side (right)

表２　分析法の性能評価結果（フェノール、ホルムアルデヒド、亜鉛および鉛）

Analytes	Calibration range (μg/mL)	LOQ (μg/mL)	Coefficient of determination (R^2)	Spiked concentration (μg/mL)	Trueness (%)	Repeatability (RSD %)	Intralaboratory reproducibility (RSD %)
Phenol	0.5 - 10	0.5	0.9999 - 1	5	100.1	0.4	0.5
Formaldehyde	0.04 - 1	0.4	1	4	101.0	2.1	2.1
Zn	0.015 - 1.5	0.75	0.9997-1	15	98.0	2.1	2.1
Pb	0.001 - 0.1	0.050	0.9996-0.9998	1	99.8	1.7	1.7

LOQ: Limit of quantification

LOQ is defined as the lowest concentration of the calibration curve.

表３　分析法の性能評価結果（その他の金属類）

Analytes	Calibration range (μg/mL)	LOQ (μg/mL)	Coefficient of determination (R^2)	Spiked concentration (μg/mL)	Trueness (%)	Repeatability (RSD %)	Intralaboratory reproducibility (RSD %)
Mg	0.001–0.1	0.050	0.9997–1	1	97.0	2.2	2.7
Al	0.001–0.1	0.050	0.9986–1	1	99.3	2.7	4.4
Ca	0.015–1.5	0.75	0.9997–1	15	98.6	2.2	2.2
Cr	0.001–0.1	0.050	0.9999–1	1	95.6	1.3	1.6
Mn	0.001–0.1	0.050	0.9995–0.9999	1	96.1	1.3	1.5
Fe	0.001–0.1	0.050	0.9986–0.9997	1	92.9	1.1	1.3
Cu	0.001–0.1	0.050	0.9998–1	1	96.1	1.3	1.7
As	0.001–0.1	0.050	0.9984–1	1	97.4	2.2	2.8
Cd	0.001–0.1	0.050	0.9997–1	1	98.9	2.5	3.2

LOQ: Limit of quantification

LOQ is defined as the lowest concentration of the calibration curve.

表４　ゴム製手袋の溶出試験結果（μg/mL）

Sample No.	Evaporation residue		Zn		Ca	Fe	Mg	Al	Mn
	TIM	SST	TIM	SST			TIM		
1	5.0	-	7.0	-	3.6	ND	ND	ND	ND
2	7.0	-	2.6	-	2.4	ND	ND	ND	ND
3	11.5	-	10.1	-	14.1	0.06	ND	ND	ND
4	10.5	-	8.7	-	18.6	ND	0.3	ND	ND
5	16.0	-	6.9	-	16.1	0.05	ND	ND	ND
6	37.0	-	10.8	-	211	0.08	1.7	ND	0.05
7	21.0	-	7.3	-	159	0.08	1.0	ND	ND
8	48.5	-	8.3	-	240	0.08	1.6	ND	ND
9	22.5	-	9.6	-	132	0.08	1.2	ND	ND
10	25.5	-	ND	-	13.4	0.09	0.2	ND	ND
11	13.0	-	2.2	-	2.4	0.08	ND	ND	ND
12	16.0	-	10.9	-	9.9	0.09	ND	ND	ND
13	**134**	**190**	**22.1**	**15.9**	78.4	ND	0.2	0.40	ND
14	9.5	-	13.7	-	6.1	0.08	0.1	ND	ND
15	18.0	-	**21.3**	13.0	16.1	ND	ND	ND	ND
16	14.0	-	ND	-	22.7	0.07	0.2	0.43	ND
17	14.5	-	4.0	-	10.2	0.07	ND	ND	ND
18	10.5	-	12.8	-	14.0	0.08	ND	ND	ND
19	10.0	-	**22.4**	13.6	37.0	ND	0.5	ND	ND
20	**70.5**	51.0	12.6	-	45.0	0.05	0.5	ND	ND
21	9.5	-	**24.7**	13.2	16.6	ND	ND	ND	ND
22	57.0	-	7.2	-	108	0.07	0.7	ND	ND
23	16.0	-	10.7	-	61.7	0.06	0.5	ND	ND
24	**548**	**79.5**	**19.4**	11.2	653	0.51	3.9	0.40	0.11
25	34.5	-	**18.7**	11.7	263	0.12	2.5	0.07	ND
26	21.5	-	**20.7**	6.1	6.3	ND	ND	ND	ND
27	**67.0**	24.0	**36.6**	**40.9**	76	0.09	1.4	0.07	ND
28	8.0	-	3.5	-	2.6	0.06	ND	ND	ND
Regulatory Limit	60		15		-	-	-	-	-
LOQ	-		0.75		0.75	0.050	0.050	0.050	0.050

LOQ: Limit of quantification, ND: Below the LOQ, Bold: Exceeds Regulatory Limit

TIM: a total immersion method, SST: a single surface testing method

For samples in which the Zn concentration in TIM exceeded the regulatory limit, the mean (n = 3) is shown.

The SST of those samples is presented as the mean (n = 2).

LOQ is defined as the lowest concentration of the calibration curve.

＜その６＞　市販ポリ塩化ビニル製手袋に関する実態調査

研究協力者　櫻木　大志　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　藪谷　充孝　　名古屋市衛生研究所
研究協力者　六鹿　元雄　　名古屋市衛生研究所

A. 研究目的

食中毒の防止や感染症対策として、食品営業許可施設だけでなく一般家庭における調理においても、使い捨て手袋が使用されている。食品衛生法において、食品に直接触れる手袋は器具に該当するため、規格基準に適合しなければならない。しかし、令和 5 年度に名古屋市の保健センターが食品営業許可施設 40 施設に対して実施した手袋に関する使用実態および意識調査では、10%の食品営業許可施設において「食品衛生法適合」などの表示がない手袋の使用が確認された。また、「食品衛生法適合」と表示された手袋を使用していた施設の 81%は、食品衛生法への適合性を意識していないという結果であった [1]。一般家庭においても同様に「食品衛生法適合」などの表示がない手袋が調理の際に使用される可能性があると考えられた。

食品に接触する用途に使用する手袋の材質は、主にゴム、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル(PVC)がある。その中で PVC 製手袋は、以前に国内のコンビニ弁当や病院食からフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)が高濃度で検出された原因とされており [2, 3]、厚生労働省から平成 12 年に食品への使用を避けるよう通知 [4]が発出され、その後、「油脂又は脂肪性食品を含む食品に接触する器具又は容器包装に、DEHP を添加した PVC を使用してはならない」と規定された [5]。なお本規格は、現時点ではポジティブリスト(PL)制度の施行に伴い、同制度内での管理へ移行されている [6]。一方、PVC 製手袋は伸縮性がありフィット感が高く、細かい作業に適している。そのため食品用途の PVC 製手袋として、非フタル酸系可塑剤を使用したものが市販されている。

現在は様々な使い捨て手袋が実店舗だけではなく、インターネット経由で購入することができるが、「食品衛生法適合」などの表記があるものばかりではない。ホームページ上では調理の写真が掲載されているが食品用途への使用の可否が明示されていないものや、ホームページ上では食品用途の使用表記があるにもかかわらず、実際の製品には調理に使用不可などの注意書きがあるものなど、消費者の誤認を招くようなものも存在する。

そこで、市販の PVC 製手袋の食品衛生法への適合性に関する実態調査として、「食品衛生法適合」などの表示がないものを含めた市販の PVC 製手袋を対象として、PVC を主成分とする合成樹脂製の器具または容器包装の個別規格である蒸発残留物試験を実施した。また、その際の溶出物の定性分析を行い、PL への適合性を検証した。さらに、PL において使用制限がある DEHP, ならびにおもちゃの規格基準 [7]で規制されているフタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)、フタル酸ベンジルブチル(BBP)、フタル酸ジ-*n*-オクチル(DNOP)、フタル酸ジイソノニル(DINP)およびフタル酸ジイソデシル(DIDP) の 6 種のフタル酸エステル類について含有量および溶出量を定量したので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

2025 年に名古屋市内の店舗およびインターネットで購入した PVC 製手袋 20 検体を用いた。ただし、2 検体(検体 9 および 18)は、PVC とニトリルゴムとのハイブリッドであった(配合割合は不明)。また、検体 8、18 および 20 以外のすべてのサンプルは「パウダーフリー」、

「ノンパウダー」および「粉なし」のいずれかの記述があり、検体 8、18 および 20 は目視でパウダーが無いことを確認した。製品またはホームページ上の食品用途への使用の可否に関する記載内容により、これらをグループ A～C の 3 種に分類した。グループ A(検体 1～4)は食品衛生法適合の記載があるもの、グループ B(検体 5～12)は食品用途への使用不可などの記載があるもの、グループ C(検体 13～20)は食品用途への使用の可否が不明なもの(食品用途への使用に関する記載なし、または、ホームページ上と実際の製品で記載内容に齟齬あり)とした。齟齬があった例としては、ホームページ上では食品加工の記載はあるが実際の製品には食品用途への記載がないものや、ホームページ上では調理の写真を掲載しているが実際の製品には食品用途への使用不可の記載があるものがあった。

2. 試薬、器具等

1)標準品および試薬

フタル酸エステル類標準品は、関東化学(株)製の食品分析用のフタル酸エステル類混合標準液 III(6 種)(DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP および DIDP が各々100 µg/mL)を使用し、アセトンもしくはヘプタンを用いて、0.5、1、2 および 5 µg/mL の検量線用混合標準溶液を調製した。その他の溶出物の推定で用いた標準品は、表 1 に示した。

試薬は、富士フイルム和光純薬(株)製のアセトン(残留農薬・PCB 試験用)、ヘキサン(残留農薬・PCB 試験用)、ヘプタン(試薬特級)および酢酸(試薬特級)を使用した。

2)器具および装置

ホットプレートは ADVANTEC 社製 HTP552AB および HTP452AB、定温乾燥器はヤマト科学(株)製 DX402、天秤は島津製作所製 AUW220D、GC-MS は島津製作所製 GCMS-QP2020NX を使用した。

3. 蒸発残留物試験および溶出物の推定

a) 試験溶液の調製

試料表面のほこり等を除去したのち、各試料から 5 cm×10 cm の試験片(表面積 100 cm^2)を作成した。それらを 200 mL の食品擬似溶媒(4%酢酸およびヘプタン)に浸漬し、4%酢酸の場合は 60℃、30 分間、ヘプタンの場合は 25℃、1 時間放置したものを試験溶液とした。

b) 蒸発残留物試験

あらかじめ 105℃で乾燥した重量既知の耐熱ガラス製の蒸発皿に試験溶液を採り、ホットプレート上で蒸発乾固した。次いで、105℃で 2 時間乾燥した後、デシケータ中で放冷した。冷後、秤量して蒸発皿の試験前後の重量差を求め、試験溶液あたりの蒸発残留物の量(µg/mL)を算出した。

c) 溶出物の推定

食品擬似溶媒としてヘプタンを用いた試験溶液を適宜ヘプタンで希釈し、GC-MS でスキャン分析を行った。検出したピークのマススペクトルと NIST データベースが一致した場合は、該当の標準品を用い、マススペクトルおよび保持時間の一致を確認した。

d) GC-MS 測定条件

カラムは DB-5(30 m×0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 µm)を用い、カラム温度は 50℃(1 min)－20℃/min－200℃－10℃/min－320℃(10 min)、注入口温度は 250℃、インターフェイス温度は 280℃、イオン源温度は 230℃、キャリヤーガス(He)は 1.2 mL/min、注入量は 1 µL、注入方法はスプリットレス、測定イオンの範囲は *m/z* 45～400 とした。

4. フタル酸エステル類の定量

a) 含有量の測定における試験溶液の調製

細切した試料 1.0 g を正確に量り、50 mL のねじ口試験管に入れ、アセトン-ヘキサン(3:7) 30 mL を加えて密栓し、振り混ぜたのち 37℃で一晩放置した。冷後、ろ過し、ろ液およびア

セトン洗液にアセトンを加えて 50 mL とした。この液 1 mL を採りアセトンを加えて 20 mL とし、試験溶液とした。また、試料を入れず同様の操作を行い、空試験溶液とした。

b) 溶出量の測定における試験溶液の調製

5 cm×5 cm の試験片(表面積 50 cm^2)を作成し、100 mL のヘプタンに浸漬し、25℃で 1 時間放置し、試験溶液とした。また、試料を入れず同様の操作を行い、空試験溶液とした。

c) フタル酸エステル類の測定

試験溶液および空試験溶液を適宜アセトンもしくはヘプタンで希釈し、GC-MS により選択イオンモニタリング(SIM)分析を行い、各定量イオンのピーク面積から絶対検量線法により検量線を作成した。SIM 分析における定量イオンおよび確認イオンは表 2 に記載した。

表 1　溶出物の確認に用いた標準品

化合物名	略称	CAS No.	純度 (%)	メーカー[*1]	保持時間(min)
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラート	TMPD	6846-50-0	> 98.5	TCI	8.9
フタル酸ジイソブチル	DIBP	84-69-5	> 98.0	TCI	10.7
クエン酸トリブチル	TBC	77-94-1	> 98.0	TCI	13.0
O-アセチルクエン酸トリブチル	ATBC	77-90-7	> 97.0	TCI	13.6
アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)	DEHA	103-23-1	> 99.0	KC	14.7
ジエチレングリコールジベンゾアート	DEGDB	120-55-8	> 97.0	TCI	15.3
アジピン酸ジイソノニル	DINA	33703-08-1	Not indicated	Wako	16.0-17.0
フタル酸ジノニル	DNP	84-76-4	> 95.0	TCI	16.6
イソフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	DEHIP	137-89-3	> 98.0	SPP	16.8
テレフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	DEHTP	6422-86-2	> 96.0	TFS	17.2

[*1] TCI: 東京化成工業株式会社、KC: 関東化学株式会社、Wako:富士フイルム和光純薬株式会社、 SPP: Scientific Polymer Products, Inc.、TFS: サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

表 2　定量したフタル酸エステル類

化合物名	略称	CAS No.	保持時間 (min)	定量イオン (*m/z*)	確認イオン (*m/z*)
フタル酸ジ-*n*-ブチル	DBP	84-74-2	11.4	149	223, 205
フタル酸ベンジルブチル	BBP	85-68-7	14.4	149	91, 206
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	DEHP	117-81-7	15.8	149	167, 279
フタル酸ジ-*n*-オクチル	DNOP	117-84-0	17.2	279	149, 150
フタル酸ジイソノニル	DINP	28553-12-0	17.4-18.5	293	150, 149, 167
フタル酸ジイソデシル	DIDP	26761-40-0	17.8-19.4	307	149, 150, 167

C. 研究結果及び考察

1. 蒸発残留物試験

令和 7 年の改正[8]により、溶出試験における試験溶液は、試料を水洗いせずに調製することとなった。手袋は使用前に水洗いすることなく使用されることが多いと想定されることから、本報では改正後の試験法に準拠して試料を洗わずに試験を行った。食品擬似溶媒は、既報[9]の蒸発残留物試験で溶出量が多かった 4%酢酸とヘプタンを選択した。また、試験溶液の蒸発乾固はホットプレート上で行い、液量が少量となった状態で容器をホットプレートから下ろし、その後は余熱で乾固させた[10、11]。

蒸発残留物試験の結果(n = 2)を表 3 に示した。食品擬似溶媒として 4%酢酸を用いたときの蒸発残留物量は、グループ C の検体 20 が 38.0 および 32.3 μg/mL であり、規格値(30 μg/mL)を超過した。また、グループ B の検体 5 および 6 では、規格値に近い溶出量であった。一方、食品擬似溶媒としてヘプタンを用いたときの蒸発残留物量については、食品衛生法適合の記載があるグループ A の試料ではいずれも規格値(150 μg/mL)以下であったが、グループ B および C の試料は、すべての検体で規格値(150 μg/mL)を大幅に超過した。この結果から、グループ B および C の PVC 製手袋は、油脂および脂肪性食品に使用するための対策が取られておらず、食品用途への使用を目的とした製品でない可能性が高いことが推察された。

表 3　蒸発残留物試験の結果

グループ	検体No.	蒸発残留物量 (μg/mL)			
		ヘプタン		4% 酢酸	
A[*1]	1	70	75	13.0	14.4
	2	116	123	6.8	< 5
	3	84	75	14.5	13.1
	4	87	76	13.5	10.8
B[*2]	5	736	660	27.4	25.4
	6	973	792	28.3	25.1
	7	825	678	16.3	13.1
	8	> 1000	> 1000	14.5	10.5
	9	875	666	5.8	< 5
	10	753	618	5.5	5.6
	11	778	608	< 5	< 5
	12	> 1000	> 1000	< 5	< 5
C[*3]	13	847	821	19.0	16.4
	14	806	689	9.8	6.2
	15	793	666	< 5	< 5
	16	556	518	18.3	18.5
	17	722	807	10.0	9.2
	18	844	651	7.3	5.6
	19	716	686	9.8	6.2
	20	> 1000	> 1000	38.0	32.3

[*1] グループA: 食品衛生法適合の記載あり

[*2] グループB: 食品用途への使用不可などの記載あり

[*3] グループC: 食品用途への使用の可否が不明なもの

2. 溶出物の推定

PVC は、添加する可塑剤の量を調整することで柔らかさや弾力を自由に調整することができ、可塑剤の添加量が少なく硬い硬質 PVC、可塑剤の添加量が多く柔らかい軟質 PVC に分けられる。PVC 製手袋は柔軟性が要求されることから軟質 PVC に該当する。可塑剤などの添加剤の多くは脂溶性であることから、グループ B および C の PVC 製手袋では、ヘプタンによる蒸発残留物試験の結果から、可塑剤などの添加剤が脂肪性食品へ移行する可能性が示唆された。そこで、ヘプタン溶出液を GC-MS で分析し、検出された主なピークについてシミラリティ検索して溶出物を推定した。

その結果、14 種の物質を推定し、このうち 10 種については標準品を入手し、そのマススペクトルおよび保持時間と一致することを確認した(表 4)が、*cis*-9,10-エポキシステアリン酸メチル(CESM)および 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジデシル(DDCH)は標準品が入手できなかったため、同定できなかった。一方、DIDP は、本調査ではいずれも単一ピークとして検出され、フタル酸ビス(3,7-ジメチルオクチル)もしくはフタル酸ビス(1-メチルノニル)と推定されたが、一般的な DIDP 標準品は複数の構造異性体の混合物でありピークパターンが異なっていたため、標準品との一致による同定には至らなかった。

同定または推定した 14 種の物質について PL 収載の有無を確認した。その結果、11 種は PL に収載されている物質であった。2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラート(TMPD、通し番号 83)は、グループ A のすべての検体およびグループ B の 1 検体から、アジピン酸ジイソノニル(DINA、通し番号 15) は、グループ A の 3 検体およびグループ B の 1 検体から検出された。

TMPD は PVC 製のおもちゃの実態調査[12]、DINA は PVC 製手袋の調査[13]においても検出されている可塑剤であり、フタル酸系可塑剤の代替品として知られている。グループ A の検体では、前述の蒸発残留物の規格への適合性を考慮して、これら 2 種の非フタル酸系可塑剤が意図的に使用されていると考えられた。

グループ B および C では、大部分の検体からテレフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHTP、通し番号 490)が検出された。DEHTP は PVC 製おもちゃからの検出率が高いことが報告されている[12]。本調査においても最も多くの検体から検出された物質であり、PVC 製品に広く使用されている可塑剤であることが推察された。クエン酸トリブチル(TBC、通し番号 412)はグループ B の 1 検体およびグループ C の 3 検体、*O*-アセチルクエン酸トリブチル(ATBC、通し番号 24)はグループ B および C の 1 検体ずつから検出された。これらのクエン酸系可塑剤についても、PVC 製おもちゃに使用されていることが報告されている[12]。また、DIDP(通し番号 667)および DINP(通し番号 668)がグループ B の 4 検体、DEHP(通し番号 671)がグループ C の 1 検体から検出された。これらフタル酸エステル類は、おもちゃへの使用が世界的に規制されている物質であるほか、DEHP は PL において使用が制限されている物質である。そのため、これらが検出された検体は、食品用途への使用を意図していないものと考えられた。そのほか、アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHA、通し番号 15)およびジエチレングリコールジベンゾアート(DEGDB、通し番号 70)がグループ C の検体から検出された。これらも過去の PVC 製手袋またはおもちゃからの検出が報告[12)、13)]されている可塑剤であった。

また、今回の検体の中では検体 2、3、4、6 および 8 が非フタル酸系可塑剤使用の記載があった。これら 5 検体からは側鎖の位置がオルト位である DEHP などのフタル酸エステ

ル類は検出されなかったが、検体 6 および 8 には側鎖の位置がパラ位の DEHTP が含まれていたため、フタル酸エステルとテレフタル酸エステルを区別していると考えられた。

一方、グループ C の検体 19 および 20 からは、PL に収載されていない CESM、DDCH および DBP の 3 物質が検出された。CESM は PVC の可塑剤および安定剤として汎用されているエポキシ化処理された脂肪酸または植物油等(通し番号 218、219、220、221、225 および 226)と類似の構造を有することから、同様の目的で使用されたものと推察された。DDCH は、既報[14]で報告されている 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル(DINCH)よりも側鎖の炭素鎖が 1 つ多い物質であり、DINCH と同様に可塑剤として使用されたものと推察された。また、検体 20 では、PL に収載されていないフタル酸エステルの DBP が検出された。以上のように、グループ C の検体からは PL に収載されていない物質が検出され、調理に使用した場合にこれらの物質が食品に移行する可能性があると考えられた。

表 4　定性および推定された化合物

化合物名	略称	CAS No.	ポジティブリストの通し番号	標準品で定性	グループ名とサンプルNo.		
					A[*1]	B[*2]	C[*3]
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラート	TMPD	6846-50-0	83	○	1-4	12	—
アジピン酸ジイソノニル	DINA	33703-08-1	15	○	2-4	8	—
テレフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	DEHTP	6422-86-2	490	○	—	5-12	13-18, 20
クエン酸トリブチル	TBC	77-94-1	412	○	—	7	13, 14, 18
O-アセチルクエン酸トリブチル	ATBC	77-90-7	24	○	—	9	18
フタル酸ビス(3,7-ジメチルオクチル) フタル酸ビス(1-メチルノニル)	DIDP	316808-86-3 28029-89-2	667	—	—	9, 10	—
フタル酸ジイソノニル	DINP	28553-12-0	668	○	—	11, 12	—
アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)	DEHA	103-23-1	15	○	—	—	18
cis-9,10-エポキシステアリン酸メチル	CESM	2566-91-8	—	—	—	—	19
ジエチレングリコールジベンゾアート	DEGDB	120-55-8	70	○	—	—	19
1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジデシル	DDCH	10593-99-4	—	—	—	—	19
フタル酸ジ-*n*-ブチル	DBP	84-74-2	—	○	—	—	20
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	DEHP	117-81-7	671	○	—	—	20

[*1] グループA: 食品衛生法適合の記載あり
[*2] グループB: 食品用途への使用不可などの記載あり
[*3] グループC: 食品用途への使用の可否が不明なもの

3. フタル酸エステル類の定量

各検体について 6 種のフタル酸エステル類の含有量および溶出量を測定した。その結果、DEHP、DBP および DINP がグループ B の検体 11、12 およびグループ C の検体 20 から検出され、表 4 において定性された結果と一致した。DIDP は検体 9 および 10 から多量に検出されたが、前述のように構造異性体を多種類含む一般的な標準品とピークパターンが大きく異なるため、精確な定量は難しいと判断し、定量は行わなかった。一方、BBP と DNOP については、すべての検体において定量下限値未満であり、グループ A の検体では 6 種すべてのフタル酸エステル類が検出されなかった。DEHP、DBP および DINP の含有量および溶出量を表 5 に示した。

DEHP は検体 20 から検出され、その含有量(38%)は、PL の使用制限量(50%以下)を満たしていた。一方、特記事項において「油脂及び脂肪性食品を含有する食品に接触する部分に使用してはならない。ただし、溶出または浸出して食品に混和するおそれのないように加工されている場合は除く。」と規定されており、溶出または浸出の有無の判断基準は 1 ppm （1 μg/mL）とされている。検体 20 からの DEHP の溶出量は約 3000 μg/mL であり、溶出の有無の判断基準を大幅に超えていた。また、検体 20 からは PL に収載されていない

DBP も検出されたが、その含有量は 0.13%と少量であった。しかし、溶出量は約 6 μg/mL であったことから、DEHP の溶出の有無の判断基準と比較すると十分に多量であった。

DINP は検体 11 および 12 から検出され、その含有量(28%および 12%)は、PL の使用制限量(50%以下)を満たしていた。DINP の溶出量に関する規定はないが、油脂および脂肪性食品に使用した場合は、DINP が食品へ移行することが示唆された。

溶出量が確認された検体 11、12 および 20 について、それぞれの単位面積当たりの重さ(3.5、5.8 および 26.2 mg/cm^2)を考慮して、各フタル酸エステル類の溶出率を算出したところ、検体 11 および 12 の DINP は 96.3 および 94.8%、検体 20 の DEHP および DBP は 63.0 および 36.9%であった。薄手の手袋である検体 11 および 12 ではヘプタンが中心部まで浸透し、ほぼ全量のフタル酸エステル類が溶出したが、やや厚手の検体 20 では表面付近までの浸透にとどまったため、溶出率が低いと考えられた。この結果は、既報[15),16)]における溶出率と傾向が一致していた。

表 5　フタル酸エステル類の含有量および溶出量

グループ	検体No.	DEHP		DBP		DINP	
		含有量(%)	溶出量(μg/mL)	含有量(%)	溶出量(μg/mL)	含有量(%)	溶出量(μg/mL)
A[*1]	1	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	2	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	3	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	4	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
B[*2]	5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	6	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	7	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	8	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	9	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	10	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	11	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	28.1 ± 2.3	478 ± 61.6
	12	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	12.4 ± 0.5	342 ± 18.2
C[*3]	13	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	14	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	15	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	16	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	17	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	18	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	19	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5	< 0.05	< 0.5
	20	38.0 ± 1.6	3141 ± 604	0.13 ± 0.01	6.3 ± 0.7	< 0.05	< 0.5

n=3

[*1] グループA: 食品衛生法適合の記載あり

[*2] グループB: 食品用途への使用不可などの記載あり

[*3] グループC: 食品用途への使用の可否が不明なもの

D．結論

名古屋市内の保健センターにおける手袋の使用実態調査および意識調査の結果を受け、市販の PVC 製手袋 20 検体について、食品衛生法への適合性に関する実態調査として、蒸発残留物試験を実施するとともに、溶出物の定性分析を行い、PL への適合性を検証した。さらに、溶出物の推定を行うとともに、6 種のフタル酸エステル類については含有量および溶出量を定量した。

蒸発残留物試験の結果、食品衛生法適合の記載のある検体は、いずれの項目も規格を満たしていたが、食品衛生法適合の表示がない、もしくは適合であるか不明な検体は、いずれもヘプタンを擬似溶媒として用いた蒸発残留物の規格値を超過した。また、主な溶出物を確認した結果、可塑剤と安定剤に由来すると推定される化合物が検出し、そのうち 2 検体から PL に収載されていない物質が検出された。

6 種のフタル酸エステル類について含有量および溶出量を測定した結果、1 検体は DEHP を含有しており、溶出量も多量であった。その他、DBP または DINP を含有している検体も確認された。

食品営業許可施設では使い捨て手袋に対して、食品衛生法への適合性を意識していないことが多い。今回用いた検体のうち、食品衛生法適合の表示がない、もしくは適合であるか明らかになっていないものは、食品衛生法に適合していなかった。今回の実態調査結果から、食品営業許可施設に対して、食品衛生法に適合の製品の使用を促す指導の必要性と、一般消費者への注意喚起が必要であると考えられる。

E．参考文献

1) 食品用手袋の実態調査, 第 70 回名古屋市公衆衛生研究発表会抄録集, 9–10， (2025). (Bibliographic ID of National Diet Library 000000092227]
2) Tsumura, Y. et al. Eleven phthalate esters and di(2-ethylhexyl) adipate in one week duplicate diet samples obtained from hospitals and their estimated daily intake. Food Addit. Contam., **18**: 449–460 (2001)
3) Tsumura, Y. et al. Di(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods. Food Addit. Contam., **18**: 569–579 (2001)
4) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知「塩化ビニル製手袋の食品への使用について」[平成 12 年 6 月 14 日衛化第 31 号]
5) 厚生労働省医薬局食品保健部基準課長通知「食品、添加物等の規格基準の一部改正について」[平成 14 年 8 月 2 日食基発第 0802001 号]
6) 食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件[令和 2 年厚生労働省告示第 196 号(令和 2 年 4 月 28 日)(最終改正:令和 7 年内閣府告示第 95 号(令和 7 年 5 月 30 日))]
7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について」[平成 22 年 9 月 6 日食安発 0906 号第 2 号]
8) 消費者庁食品衛生基準審査課長通知「器具及び容器包装に係る規格基準に関する試験法等の取扱いについて」[令和 7 年 5 月 30 日消食基第 362 号(最終改正:消食基第 416 号(令和 7 年 6 月 20 日))]
9) 和久井ら、使い捨て手袋における溶出物及び残存アクリロニトリルの分析、食品衛生学雑誌、**42**: 322–328 (2001)
10) 大野ら、器具・容器包装における蒸発残留物試験の試験室間共同試験(第 1 報)、食品衛生学雑誌、**59**: 55–63 (2018)
11) 大野ら、器具・容器包装における蒸発残留物試験の試験室間共同試験(第 2 報)、食品衛生学雑誌、**59**: 64–71 (2018)
12) 阿部ら、ポリ塩化ビニル製おもちゃの使用可

塑剤調査（2019～2020）、食品衛生学雑誌、**64**: 145–153 (2023)
13) 河村ら、非フタル酸エステル系可塑剤使用と表示されたポリ塩化ビニル製手袋中の未知化合物の同定、食品衛生学雑誌、**43**: 215–220 (2002)
14) 阿部ら、ポリ塩化ビニル製玩具中の可塑剤使用実態、食品衛生学雑誌、**53**: 19–27 (2012)
15) 河村ら、ポリ塩化ビニル製手袋中の可塑剤及びノニルフェノールの溶出、食品衛生学雑誌、**41**: 330–334 (2000)
16) 河村ら、ポリ塩化ビニル中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジイソノニル試験法、日本食品化学学会誌、**9**: 101–106 (2002)

＜その７＞　HS-GC を用いた相対モル感度（RMS）法による スチレン類（揮発性物質）の分析法の検討

研究代表者　阿部　　裕　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　近藤　　翠　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　阿部　智之　　（公社）日本食品衛生協会
研究協力者　岩越　景子　　東京都健康安全研究センター
研究協力者　大橋　公泰　　（一財）日本文化用品安全試験所
研究協力者　永井 慎一郎　　（一財）東京顕微鏡院
研究協力者　早川　雅人　　（一財）化学研究評価機構
研究協力者　渡辺　一成　　（一財）化学研究評価機構
研究代表者　藤原　恒司　　国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者　酒井　信夫　　国立医薬品食品衛生研究所

A．研究目的

相対モル感度（Relative molar sensitivity, RMS）とは、日本農林規格「食品における相対モル感度を利用した定量法に関する一般要求事項」（JAS0031:2025）において、「基準とするある物質 X の単位物質量当たりのクロマトグラフの検出部の応答に対する、別の物質 Y の単位物質量当たりの検出部の応答の比」と定義される数値である。基準とするある物質（基準物質）と別の物質（測定対象物質）が決まっていれば両者に固有の一定の値となる。これはすなわち、基準物質 X と測定対象物質 Y の RMS 値があらかじめ明らかであれば、「基準物質 X のモル濃度」、「基準物質 X の応答値」及び「測定対象物質 Y の応答値」から、「測定対象物質 Y のモル濃度」を求めることができ、「測定対象物質 Y」の標準品がなくても定量が可能となる。また、測定対象物質が複数あったとしても、基準物質 X に対するそれぞれの RMS 値が分かっていれば、一つの基準物質 X で複数の測定対象物質を定量可能となる（シングルリファレンス法）。さらに、「RMS 値」及び「基準物質 X のモル濃度」が計量学的に精確な国際単位系（SI）トレーサブルな方法で求められていた場合、得られた「測定対象物質 Y のモル濃度」も計量学的に精確であると言える。そのため、標準品の入手が困難であったり、標準品が不安定であったりする天然物分析において汎用される。既に食品添加物の規格基準に公定法として複数の成分規格・保存基準各条に採用されており、日本農林規格においてもりんごジュース中のクロロゲン酸の定量分析に採用されている。さらに、ISO 規格にも今後採用が見込まれている。

RMS 法は検出器に導入された化合物の量に対して検出器の応答が比例関係を示す場合にのみ適用できるため、HPLC（UV-VIS 又は PDA 検出器）だけではなく、対象とする化合物によっては GC-FID にも用いることができる。実際に食品添加物では GC-FID を用いる RMS 法として、カラシ抽出物中のイソチオシアン酸アリルの定量法（基準物質：デカン）が規定されている。一方これまで試料導入法としてヘッドスペース（HS）ガス導入への適用例は検討されていない。

スチレン類試験法はポリスチレンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装におけるスチレン類（トルエン（TO）、エチルベンゼン（EB）、スチレン（ST）、イソプロピルベンゼン（IPB）及びプロピルベンゼン（NPB））の残存量を測定する試験法であり、いわゆる通知試験法[1]に示されている。このうち、分析法２（以降、通知分析法２とする）として HS-GC 法が規

定されている。この試験法では、スチレン類の各標準品と内標準物質を含むスチレン類混合標準原液を調製し、それぞれの検量線を作成することとされている。また，各標準品の純度は97%以上，98%以上又は99%以上の規定があり、TOはJIS K8680において99.5%以上とされているが、実際の試薬の正確な純度は不明である。また、市販の化学分析用標準液を用いることもできるとされているが、この正確な純度も不明である。このため、スチレン類の試験法にSIトレーサブルなRMS法が適用可能であれば、標準品（基準物質）は一つとなり検量線作成の手間が軽減ができ、さらにより正確な定量値を得ることができるようになると期待された。

そこで本研究では、HS-GC法へのRMS法の適用可能性を検証するため、スチレン類（揮発性物質）試験法のHS-GC法を対象に、RMS法を検討した。

B．研究方法

１．試料

ポリスチレン（PS）製容器1検体。令和2年にインターネットで購入したものを用いた。

２．試薬、標準溶液等

２．１　試薬、標準品

本研究で用いた試薬及び標準品は表1に示した。

表１　本研究で用いた試薬及び標準品

試薬名	略号	グレード又は純度[*1]	試薬会社[*2]
トルエン	TO	インフィニティピュア、 99.8+%（Capillary GC）	和光
エチルベンゼン	EB	-	化成
スチレン	ST	-	化成
イソプロピルベンゼン	IPB	-	化成
プロピルベンゼン	NPB	-	化成
1,3,5-トリメチルベンゼン	1,3,5-TMB	-	化成
1,2,4-トリメチルベンゼン	1,2,4-TMB	特級	和光
1,4-ジエチルベンゼン	DEB	＞ 98.0%	化成
1,2-ジクロロベンゼン	DCB	-	化成
ヘキサン酸メチル	-	特級	和光
n-デカン	-	GC用標準物質	化成
n-ノナン	-	GC用標準物質	化成
4-ヒドロキシ安息香酸プロピル	PrHBA	容量分析用、＞ 99.0%以上（T）	化成
1,4-ビス(トリメチルシリル)ベンゼン-d_4	1,4-BTMSB-d_4	認証標準物質	和光
3-(トリメチルシリル)-1-プロパン-1,1,2,2,3,3,-d_6-スルホン酸ナトリウム	DSS-d_6	認証標準物質	和光
ジメチルスルホキシド-d_6	DMSO-d_6	NMR用	和光
アセトン-d_6	-	NMR用	関東

[*1]－：試薬に不記載

[*2]和光：富士フイルム和光純薬株式会社、化成：東京化成工業株式会社、関東：関東化学株式会社

２．２　標準原液、標準溶液及び試液

①RMS 法

内部標準溶液：*n*-ノナン約 0.5 g を量りとり、DCB で 1 L に定容した。

スチレン類標準原液：あらかじめ内部標準溶液を少量入れた 10 mL のメスフラスコに、TO、EB、IPB、NPB 又は ST 約 100 mg を精密に量りとり、内部標準溶液でそれぞれ定容した（各 10,000 μg/mL）。

スチレン類混合標準原液：スチレン類標準原液各 2 mL を正確に量りとり、内部標準溶液で 20 mL に定容した（各 1,000 μg/mL）。

スチレン類混合標準溶液（100 μg/mL）：スチレン類混合標準原液 2 mL を正確に量りとり、内部標準溶液で 20 mL に定容した。

スチレン類混合標準溶液（10 μg/mL）：スチレン類混合標準溶液（100 μg/mL）2 mL を正確に量りとり、内部標準溶液で 20 mL に定容した。

基準物質原液：あらかじめ内部標準溶液を少量入れた 20 mL のメスフラスコに *n*-デカン約 800 mg を精密に量りとり、内部標準溶液で定容した。ヘキサン酸メチルを用いた際は約 1 g を精密に量りとり、同様に操作した（*n*-デカン：40,000 μg/mL、ヘキサン酸メチル：50,000 μg/mL）。

混合基準物質原液：基準物質原液各 2 mL を正確に量りとり、内部標準溶液で 20 mL に定容した（*n*-デカン：4,000 μg/mL、ヘキサン酸メチル：5,000 μg/mL）。

混合基準物質溶液（400・500 μg/mL）：混合基準物質原液 2 mL を正確に量りとり、内部標準溶液で 20 mL に定容した。

混合基準物質溶液（40・50 μg/mL）：混合基準物質溶液（400・500 μg/mL）2 mL を正確に量りとり、内部標準溶液で 20 mL に定容した。

②公定法・通知試験法２

DCB 試液：1,3,5-TMB 50 mg を量りとり、DCB で 200 mL に定容した。

スチレン類標準原液（公定法）：あらかじめ DCB 試液を少量入れた 10 mL のメスフラスコに TO、EB、IPB、NPB 又は ST 約 100 mg を精密に量りとり、DCB 試液で定容した（各 10,000 μg/mL）。

スチレン類混合標準原液（公定法）：スチレン類標準原液（公定法）各 2 mL を正確に量りとり、DCB 試液で 20 mL に定容した（各 1,000 μg/mL）。

３．装置及び器具

NMR 装置：JNM-ECZ600R/S1、日本電子株式会社製

ウルトラミクロ天秤：XP2U、METTLER TOLEDO 株式会社製

セミミクロ天秤：Cubis MSA225p、ザルトリウス・ジャパン株式会社

ソニケーター：ブランソニック 卓上型超音波洗浄器 B2510J-MH、日本エマソン株式会社

GC-FID、HSS：表２にまとめた。

表２　各試験所で使用した装置

機関	GC-FID（メーカー）*	HSS（メーカー）*
国立衛研	8890 GC System (A)	8697 headspace sampler (A)
A	7890B GC System (A)	7697A headspace sampler (A)
B	GC-2010（S）	HS-20（S）
C	GC-2030（S）	HS-20NX（S）
D	GC-2010 Plus（S）	TurboMatrix HS-40 (P)
E	GC-2010（S）	TurboMatrix HS-40 (P)
F	GC-2030（S）	TurboMatrix HS-40 (P)

*A：アジレントテクノロジー社製、S：島津製作所製、P：パーキンエルマー社製

４．RMS の算出

４．１　定量 NMR による標準品の純度決定

① NMR 用試料溶液の調製

スチレン類は揮発しやすいため、あらかじめ溶媒を調製してそれにスチレン類を添加し、その時の質量を精密に量り試料採取量とした。すなわち、ウルトラミクロ天秤を用いて、DSS-d_6 標準物質約 5 mg を精密にスクリューバイアルに量りとり、DMSO-d_6 5 mL を加えて溶解させた。この溶液に TO 約 40 mg（約 50 µL）を精密に量って加えたものを NMR 用試料溶液とした。EB、IPB、NPB 及び ST についても同様に操作して各 NMR 用試料溶液を調製した。各 NMR 用試料溶液約 0.6 mL を 5 mm の NMR チューブに移し NMR 分析に付した。

また、ウルトラミクロ天秤を用いて、1,4-BTMSB-d_4 標準物質約 5 mg を精密にスクリューバイアルに量りとり、セミミクロ天秤を用いて *n*-デカン約 50 mg（60 µL）を精密に量りとった後、アセトン-d_6 5 mL を加えて溶解させたものを NMR 用試料溶液とした。NMR 用試料溶液 0.6 mL を 5 mm の NMR チューブに移し、トーチバーナーで封管して NMR 分析に付した。

NMR 用試料溶液はそれぞれ n=3 で調製し、n=1 につき 3 回測定を行った。

② 測定条件

第 10 版食品添加物公定書に記載の条件を参考にして設定した。各条件は以下の通り。

デジタル分解能：0.25 Hz
スピニング：オフ
^{13}C デカップリング：あり（MPF8（取込み時間のみ））
観測スペクトル幅：－5～15 ppm
パルス角：90°
繰り返しパルス待ち時間：60 秒
ダミースキャン：2 回
積算回数：8 回
測定温度：25°C

③ 純度の計算

取得した FID に対して窓関数の設定を外し、ゼロフィルでポイント数を 2 倍に増やした後、フーリエ変換を行った。次に、位相及びベースラインを補正し、定量用の ^{1}H-NMR スペクトルとした。このスペクトル上のシグナルに対して自動積分を行い、下記の式（１）を用いて試料の純度を算出した。複数のシグナルを使用した場合は、それらの純度を平均して、試料の純度（%）とした。

式（１）　$$P_A = \frac{S_A}{S_B} \times \frac{H_B}{H_A} \times \frac{M_A}{M_B} \times \frac{W_B}{W_A} \times P_B$$

ただし、P：純度（%）
S：シグナル面積
H：プロトン数
M：分子量
W：秤量値（mg）
A：分析対象化合物
B：1,4-BTMSB-d_4 又は DSS-d_6

なお、定量に用いたシグナル及び分裂パターンを以下の表３に示した。なお、これらのケミカルシフト値は 1,4-BTMSB-d_4 又は DSS-d_6 のシグナルを 0 ppm としたときの値で示した。

表３　定量に用いたケミカルシフト値

化合物	ケミカルシフト値[*1,*2]
TO	2.3（s）、7.2（m）
EB	1.2（t）、7.2（m）
IPB	1.2（d）、2.9（sep）、7.2（m）
NPB	0.9（t）、1.6（m）、7.2（m）
ST	5.3（dd）、5.9（dd）、6.8（dd）、7.2（m）
n-デカン	0.6（s or m）、1.0（t）
ヘキサン酸メチル	0.9（t）、1.3（m）、1.5（q）、2.3（t）、3.6（s）

[*1] 数字の単位は ppm、[*2]（ ）は分裂パターンを示す（s：シングレット、d：ダブレット、dd：ダブルダブレット、t：トリプレット、sep：セプテット、m：マルチプレット）。

４．２　検量線の作成

①検量線用スチレン類混合標準溶液の調製

スチレン類混合標準溶液（10 µg/mL）、スチレン類混合標準溶液（100 µg/mL）及びスチレン類混合標準原液をそれぞれ 1、2 及び 5 mL とり、内部標準溶液で 20 mL にそれぞれ定容したものを検量線用スチレン類混合標準溶液とした。なお, 各溶液中のスチレン類の濃度はそれぞれ 0.5、1、2.5、5、10、25、50、100 及び 250 µg/mL となり、材質あたりの濃度に換算すると、それぞれ 10、20、50、100、200、500、1,000、2,000 及び 5,000 µg/g となる。

②検量線用基準物質混合標準溶液の調製

混合基準物質溶液（40・50 µg/mL）、混合基準物質溶液（400・500 µg/mL）及び混合基準物質原液をそれぞれ 1 mL、2 mL 及び 5 mL 量りとり、内部標準溶液でそれぞれ 20 mL に定容したものを検量線用基準物質混合標準溶液とした。なお、各溶液中の基準物質の濃度は、*n*-デカンは 2、4、10、20、40、100、200、400 及び 1,000 µg/mL、ヘキサン酸メチルは 2.5、5、12.5、25、50、125、250、500 及び 1,250 µg/mL となる。

③測定

検量線用スチレン類混合標準溶液又は検量線用基準物質混合標準溶液 2 mL を 20 mL 容の HS バイアルに量りとり、セプタム及びアルミキャップで密封後、140℃に保ちながら撹拌しつつ 60 分間加熱した。加熱後、気相 1 mL を GC-FID に注入し、以下の測定条件で測定した。

④測定条件

カラム：DB-WAX（0.25 mm×30 m、膜厚 0.5 µm、アジレントテクノロジー社製）

カラム温度：60℃ （1 分保持）-6℃/分- 150℃ -30℃/分-180℃

注入口温度：220℃

注入方法：スプリット（スプリット比 25：1）

検出器温度：220℃

キャリヤーガス：N_2

流速：0.87 mL/min

バイアル加熱温度：140℃

バイアル加熱時間：60 分

ループ温度：145℃

トランスファーライン温度：155℃

気相導入量：1 mL

⑤検量線の作成

検量線用スチレン類混合標準溶液又は検量線用基準物質混合標準溶液の濃度を横軸に、**③測定** で得られた内部標準比を縦軸にとった検量線を各化合物について作成した。ただし、検量線用スチレン類混合標準溶液及び検量線用基準物質混合標準溶液の濃度は、**４．１　定量 NMR による純度測定** にて得られた純度を用いて補正した。

４．３　RMS の算出

４．２　検量線の作成 で作成したスチレン類の各検量線の傾きを、*n*-デカン及びヘキサン酸メチルの検量線の傾きでそれぞれ除し、各スチレン類及び各基準物質の RMS を求めた。

５．含量の測定

５．１　RMS 法

①添加用標準溶液の調製

添加用標準溶液（RMS 法）：TO、IPB 及び ST 標準原液各 3 mL、EB 及び NPB 標準原液各 4 mL を量りとり、内部標準溶液で 50 mL に定容した。この液 2.5 mL を量りとり、内部標準溶液で 50 mL に定容した（TO、IPB 及び ST：60 µg/mL、EB 及び NPB：80 µg/mL。なお、材質あたりの濃度に換算するとそれぞれ 1200 及び 1600 µg/g となる。）

②試験溶液の調製

細切した試料 0.1 g を 20 mL 容の HS バイアルに量りとり、内部標準溶液 2 mL を加え、セプタム及びアルミキャップで密封した。

③添加試験溶液の調製

細切した試料 0.1 g を 20 mL 容の HS バイアルに量りとり、添加用標準溶液（RMS 法）2 mL を加え、セプタム及びアルミキャップで密封し

た。

④測定用混合基準物質溶液の調製

混合基準物質原液を 5 mL 量りとり、内部標準溶液で 20 mL に定容した（*n*-デカン：1000 μg/mL、ヘキサン酸メチル：1250 μg/mL）。この液 2 mL を 20 mL 容の HS バイアルに量りとり、セプタム及びアルミキャップで密封したものを測定用混合基準物質溶液とした。

⑤試験溶液、添加試験溶液及び測定用混合基準物質溶液の測定

４．２ ③及び④ と同様に測定した。ただし、カラム内残留成分の溶出を目的としてを目的として、カラム温度の最後に 180℃で 7.5 分間保持を追加した。また、試験溶液及び添加試験溶液はそれぞれ n=3 で調製し、各 n=1 で測定した。また、測定用混合基準物質溶液は n= 1 で調製し、n=1 で測定した。

⑥定量

各基準物質に対する各スチレン類の RMS を用い、下記の式（２）に従い、試料中に含まれるスチレン類の含有量を算出した。

（式２）$C = \frac{A_{sam}}{A_{std}} \times C_{std} \times \frac{m_{sam}}{m_{std}} \times \frac{1}{RMS} \times 2 \times \frac{1}{W}$

ただし、C：定量値（μg/g）

C_{std}：基準物質濃度（μg/mL）

A_{sam}：試験溶液中の測定化合物の内標比

A_{std}：基準物質の内標比

m_{sam}：揮発性物質のモル質量（g/mol）

m_{std}：基準物質のモル質量（g/mol）

RMS：基準物質に対する揮発性物質の RMS

W：物質の秤量値（g）

⑦他機関での測定

国立衛研にて調製した検量線用スチレン類混合標準溶液（25 μg/mL）及び基準物質混合標準溶液（*n*-デカン 100 μg/mL、ヘキサン酸メチル 125 μg/mL）を HS バイアルに入れ密封した後、各機関へ宅急便で送付した。各機関は、受領後そのまま又は開封しそれぞれ適した HS バイアルに詰め直し、**４．２ ④測定条件**にしたがって測定した。ただし、装置によって設定できない条件等は適宜変更した。

５．２ 通知試験法２

①添加用標準溶液の調製

添加用標準溶液（通知試験法）：TO、IPB 及び ST 標準原液各 3 mL、EB 及び NPB 標準原液各 4 mL を量りとり、DCB 試液で 50 mL に定容した。この液 2.5 mL を量りとり、DCB 試液で 50 mL に定容した（TO、IPB 及び ST：60 μg/mL、EB 及び NPB：80 μg/mL。なお、材質あたりの濃度に換算するとそれぞれ 1,200 及び 1,600 μg/g となる。）

②試験溶液の調製

細切した試料 0.1 g を 20 mL 容の HS バイアルに量りとり、DCB 試液 2 mL を加え、セプタム及びアルミキャップで密封した。

③添加試験溶液の調製

細切した試料 0.1 g を 20 mL 容の HS バイアルに量りとり、添加用標準溶液（通知試験法）2 mL を加え、セプタム及びアルミキャップで密封した。

④検量線用混合標準溶液の調製

スチレン類混合標準原液を 1 mL、2.5 mL、5 mL、7.5mL 及び 10 mL 量りとり、DCB 試液でそれぞれ 20 mL に定容した。この液 2 mL を 20 mL 容の HS バイアルに量りとり、セプタム及びアルミキャップで密封したものを検量線用混合標準溶液とした。

⑤試験溶液、添加試験溶液及び検量線用混合標準溶液の測定

以下に示すもの以外は **４．２ ③及び④** と同じ条件で測定した。ただし、カラム内残留成分の溶出を目的としてを目的として、カラム温度の最後に 180℃で 7.5 分間保持を追加した。また、試験溶液及び添加試験溶液はそれぞれ n=3 で調製し、各 n=1 で測定した。

注入方法：スプリット（スプリット比 20：1）

流速：1.2 mL/min

⑥定量

検量線用混合標準溶液の濃度を横軸に、1,3,5-TMB を内標としてスチレン類との内標比を縦軸にとった検量線をそれぞれ作成した。ただし、検量線用混合標準溶液の濃度は、**４．１　定量 NMR による純度測定**　にて得られた純度を用いて補正した。試験溶液を測定して得られた面積比とこの検量線から、試料中の各スチレン類の含有量を算出した。

C. 結果及び考察

１．測定条件の検討

１．１　装置条件

HSS を用いたスチレン類の分析法としては、スチレン類試験法の分析法２（通知試験法２）[1]の他にも、三宅ら[2]や阿部ら[3]が報告している。本研究では、通知試験法２を基本としたが、一部三宅らの条件も参考にした。具体的にはスプリット比を三宅らの条件である 25：1 とし、また、試料を測定する場合は、カラム内残留成分の溶出を目的としてを目的として、カラム温度の最後に 180℃で 7.5 分間保持を追加した。

１．２　内部標準物質及び基準物質の選定

試料導入が HSS のため、導入補正のため内部標準物質が必要である。また、RMS 法では基準物質が必要不可欠である。そこで初めに最適な内部標準物質及び基準物質の選定を行った。

候補として、通知試験法２における内部標準物質である 1,3,5-TMB、通知試験法の分析法１（通知試験法１）における内部標準物質である 1,4-ジエチルベンゼン（DEB）、1,3,5-TMB の異性体である 1,2,4-TMB を選択した。さらに、スチレン類の分子量が 92～120、沸点が 110～159℃であったことから、同程度の分子量及び沸点である 4-ヒドロキシ安息香酸プロピル（PrHBA）、*n*-ノナン、*n*-デカン及びヘキサン酸メチルも候補とした。これらのクロマトグラムを図１～３に示し、対象化合物及び各候補物質の分子量、沸点及び GC 分析の結果を表４にまとめた。

表４　対象化合物、基準物質及び内標候補物質の化合物情報

化合物名	分子量	沸点（℃）	保持時間（分）	GC 分析の結果
TO	92.14	110	4.78	問題なし
EB	106.17	136	6.09	問題なし
IPB	120.19	155	6.88	問題なし
NPB	120.19	159	7.55	問題なし
ST	104.15	145	8.54	問題なし
1,4-DEB	134.22	184	9.68	ピークが割れる。
1,2,4-TMB	120.20	169	9.03	高濃度で試薬に含まれる 1,3,5-TMB が ST と重なる可能性あり。
PrHBA	180.20	133	-	検出されない。
n-ノナン	128.26	150	3.11	良好なピーク形状
n-デカン	142.29	174	3.96	わずかにテーリングするが良好なピーク形状。食品添加物公定書にてRMSとして使用されている。
ヘキサン酸メチル	130.19	150	7.12	良好なピーク形状。スチレン類の保持時間の中央付近に検出された。

通知試験法２における内部標準物質である1,3,5-TMB は今回の測定を通じて ST のピークと重複した。また、1,4-DEB はピークが割れてしまい、加熱温度、濃度及びスプリット比を変えて測定したが改善は見られなかった。1,2,4-TMB は、ピーク形状も良好であり、ST と分離が出来ていた。しかし、高濃度にすると試薬に元々微量含まれている 1,3,5-TMB 等の異性体が ST と重なった。*n*-デカンはテーリングがみられ TO と重なる可能性があり、ヘキサン酸メチルは、ピーク形状は良好であったが IPB 及び NPB と重複した。PrHBA は本測定条件ではピークが検出されなかった。内部標準物質は基準物質とスチレン類のいずれとも重複してはならないため、本検討では *n*-ノナンを内部標準物質とすることとした。一方基準物質は、スチレン類とは別に測定するため保持時間は重なっても良いが、内部標準物質と重複してはならない。また、食品添加物公定書において *n*-デカンがすでに基準物質として使用されていること、ヘキサン酸メチルには異性体に由来すると思われるピークが検出されなかったことから、*n*-デカン及びヘキサン酸メチルを基準物質として選定し、以降の検討を行った。

２．RMS の算出

２．１　標準品の絶対純度の算出

初めに、スチレン類及び基準物質の絶対純度を定量 NMR によって求めた。計算に用いたシグナル等の情報を示した NMR スペクトルを図４に、求めた純度を表５にまとめた。以降の濃度計算等はこの純度で補正した値を用いた。なお、スチレン類はいずれも 99.5%以上の純度であり、高純度な試薬が入手可能であることが明らかとなった。

表５　qNMR によって算出した試薬の純度

試薬	純度（RSD%）*1
TO	99.5902（0.18）
EB	99.9625（0.19）
IPB	99.6022（0.14）
NPB	99.8864（0.26）
ST	100.2545（0.15）
n-デカン*2	99.9710（0.20）
	99.8046（0.23）
	100.0571（0.15）
ヘキサン酸メチル	99.6566（0.17）

*1：数値は 3 試行の平均値

*2：*n*-デカンは 3 つの試薬を用いたため、その都度正確な純度を算出し補正した。

２．２　RMS 値の算出

①RMS 値の算出方法

溶液中の物質の物質量（モル濃度、M）とクロマトグラフィーにおける応答値 A が比例関係にあるとき、その関係式は式（３）で表される。このときの a はモル感度係数であり、横軸にモル濃度、縦軸に応答値をとった場合の検量線の傾きを意味している。

式（３）$A = aM$

一方 RMS の定義は、「基準とするある物質 X の単位物質量当たりのクロマトグラフの検出部の応答に対する、別の物質 Y の単位物質量当たりの検出部の応答の比」とされ、これは式（４）で表すことができる。

式（４）$RMS = \frac{A_X}{M_X} \div \frac{A_Y}{M_Y} = \frac{a_X}{a_Y}$

つまり、RMS 値は、基準物質 X と測定対象物質 Y のモル濃度を横軸に、応答値を縦軸にとって検量線を作成したときの傾きの比から求めることができる。

一方 HS-GC の場合、内部標準物質で導入の補正を行うのが一般的であることから、本研究では内部標準物質によって補正した検量線の傾きから RMS 値を求めることとした。

②検量線の濃度範囲の検討

標準溶液の濃度範囲は、上限は公定法を参考に 250 μg/mL（材質あたりでは 5,000 μg/g に相当）とし、下限はスチレン類の各ピークのシグナルノイズ（SN）比が 10 以上で、かつ戻し値が 10%以内となった 2.5 μg/mL とした。この範囲におけるスチレン類の検量線の決定係数は≧0.99999 であった。

一方基準物質の濃度範囲は、上限は 250 μg/mL の TO の面積値と同等になる濃度とし、下限は SN 比 10 以上かつ戻し値 10%以内の値とした。その結果、*n*-デカン及びヘキサン酸メチルの濃度範囲は 10～1,000 μg/mL 及び 12.5～1,250 μg/mL となり、その時の検量線の決定係数はどちらも≧0.99999 となった。

なお､内部標準溶液の濃度は 250 μg/mL の TO の面積値と同等になる濃度とした。また、この濃度は通知試験法２よりも 2 倍濃い濃度となる。

③RMS 値の算出

②検量線の濃度範囲の検討 において決定した濃度範囲におけるスチレン類及び基準物質の検量線の式を表６に示した。ただし、各濃度点の標準溶液及び基準物質溶液はそれぞれ n=1 で調製したものを n=3 で測定し、各濃度点は平均せずにプロットし 1 本の検量線を作成した。これらの式の傾きの値を用いて RMS 値を算出し表７に示した。

表６　標準品及び基準物質の検量線の式

化合物	検量線の式
TO	y=0.32202x
EB	y=0.19822x
IPB	y=0.14755x
NPB	y=0.12206x
ST	y=0.14626x
n-デカン	y=0.14540x
ヘキサン酸メチル	y=0.093660x

表７　各対象化合物の各基準物質に対する RMS 値

化合物	基準物質	
	n-デカン	ヘキサン酸メチル
TO	2.215	3.438
EB	1.363	2.116
IPB	1.015	1.575
NPB	0.8395	1.303
ST	1.006	1.562

３．RMS 法の検証

３．１　RMS 法と通知試験法２による定量値の比較

２．RMS の算出 で求めた RMS 値が正しいか評価するため､RMS 法及び通知試験法２を用いて試料中のスチレン類を定量し、その含量を比較することとした。ただし､入手可能な PS 試料中のスチレン類は微量である場合があることから､PS 試料に標準品を添加した試料（添加試料）を用いた。

RMS 法と通知試験法２を用いて測定した結果を表８に示した。添加用標準溶液はそれぞれ別々に調製したが､添加量の差は 0～4 μg/g (0.0～0.3%）程度であったことから、両者には差はないものとして考察した。

RMS 法では基準物質の違いによっていずれも 1%程度の差がみられた。RMS 法と通知試験法２による含有量の差は、ST 以外では 0.7～2.9%程度であった。特に *n*-デカンを基準物質とした場合は 0.7～1.9%の差であり、ほぼ同程度の値が得られることが確認された。また、いずれの相対標準偏差も 1%未満であり、繰り返し精度も良好であった。一方 ST については、試料に ST が含まれているため添加量と定量値が異なっていたが、RMS 法と通知試験法２で 4%程度の差がみられた。そこで、添加していない試料（ブランク試料）の定量値を差し引いたところ、同程度の定量値となった。ブランク試料の定量値を差し引く前の差が大きかったのは、

表８　RMS 法と通知試験法２の定量値（μg/g）の比較

分析法	TO	EB	IPB	NPB	ST	ST-BK*
添加量（μg/g）（通知/RMS）	1232/1228	1754/1752	1281/1277	1597/1596	1212/1212	
通知試験法２	1216 (0.8)	1730 (0.5)	1271 (0.4)	1575 (0.4)	1425 (0.7)	1178 (0.8)
RMS 法（*n*-デカン）	1194 (0.3)	1711 (0.4)	1255 (0.4)	1565 (0.4)	1380 (0.1)	1161 (0.2)
RMS 法（ヘキサン酸メチル）	1181 (0.3)	1693 (0.4)	1242 (0.4)	1548 (0.4)	1365 (0.1)	1149 (0.2)

数値は 3 試行の平均値（相対標準偏差%）

*：添加試料の定量値からブランク試料の定量値を差し引いた数値

本検討において、通知試験法２の条件で測定した際に ST のメモリーが検出しており、その分高い値になったと考えられた。

以上の結果から、本検討で算出した RMS 値を用いた RMS 法は通知試験法２とほぼ同程度の定量値が得られることが確認された。

３．２　測定条件の違いによる定量値への影響

HSS の加熱温度や加熱時間、キャリヤーガスの種類等の測定条件の違いが RMS 法による定量値に及ぼす影響の程度を検討した。すなわち、検量線用スチレン類混合標準溶液の 25 μg/mL（材質当たりに換算すると 500 μg/g）の溶液を試料とみなして測定し、得られた値を式（２）に導入し試料中の含量として算出し、その値を比較した。測定条件は **４．２ ④測定条件** を基本とし、HSS 加熱温度（±2℃、表９）、HSS 加熱時間（±2 分、表１０）、試料量（±2 mL、表１１）、バイアルサイズ（10 mL、表１２）、キャリヤーガス（窒素、表１３）及びカラムメーカー（InertCap Pure-WAX、表１４）を変更して測定した。

HSS 加熱温度、HSS 加熱時間、試料量、バイアルサイズ、キャリヤーガス及びカラムメーカーを変更した場合の定量値は 500±2%未満であり、ほとんどが±1%以内であった。したがって、これらの測定条件の違いが RMS 法による定量値に及ぼす影響は小さいと考えられた。

３．３　装置メーカーの違いによる定量値への影響

装置メーカーの違いによる定量値の影響を確認するため、国立衛研の他に、東京都健康安全研究センター、(公社) 日本食品衛生協会、(一財) 化学研究評価機構（高分子試験・評価センター 東京事業所及び大阪事業所)、(一財) 東京顕微鏡院及び（一財）日本文化用品安全試験所にて実施した（本報告書ではランダムに A～F と記載した)。その結果を表１５に、使用した装置及び操作条件等は表１６に示した。

表９　HSS 加熱温度の違いによる定量値（μg/g）の違い

加熱温度	*n*-デカン					ヘキサン酸メチル				
（℃）	TO	EB	IPB	NPB	ST	TO	EB	IPB	NPB	ST
138	503	502	501	499	503	507	506	505	503	508
140	499	499	500	496	501	502	503	504	500	504
142	494	498	500	498	500	497	501	503	501	503
誤差範囲の色分け			＜±2%		＜±5%		＜±10%		≧±10%	

数値は 1 試行

表１０　HSS 加熱時間の違いによる定量値（μg/g）の違い

加熱時間	*n*-デカン					ヘキサン酸メチル				
（分）	TO	EB	IPB	NPB	ST	TO	EB	IPB	NPB	ST
58	498	500	501	496	501	501	503	504	499	504
60	499	499	500	496	501	502	503	504	500	504
62	498	499	501	498	501	501	502	503	501	504
誤差範囲の色分け			＜±2%		＜±5%		＜±10%		≧±10%	

数値は 1 試行

表１１　試料量の違いによる定量値（μg/g）の違い

試料量	*n*-デカン					ヘキサン酸メチル				
（mL）	TO	EB	IPB	NPB	ST	TO	EB	IPB	NPB	ST
1.8	497	499	500	497	502	497	499	500	497	502
2.0	499	499	500	496	501	502	503	504	500	504
2.2	500	502	503	500	505	500	502	503	500	505
誤差範囲の色分け			＜±2%		＜±5%		＜±10%		≧±10%	

数値は 1 試行

表１２　バイアルサイズの違いによる定量値（μg/g）の違い

バイアルサイズ	*n*-デカン					ヘキサン酸メチル				
（mL）	TO	EB	IPB	NPB	ST	TO	EB	IPB	NPB	ST
20	496	498	500	499	502	497	499	501	500	503
10	504	498	500	497	498	506	500	503	500	501
誤差範囲の色分け			＜±2%		＜±5%		＜±10%		≧±10%	

数値は 1 試行

表１３　キャリヤーガスの違いによる定量値（μg/g）の違い

キャリヤーガス	*n*-デカン					ヘキサン酸メチル				
	TO	EB	IPB	NPB	ST	TO	EB	IPB	NPB	ST
He	500	501	501	500	503	503	503	504	503	506
N_2	496	498	500	499	502	497	499	501	500	503
誤差範囲の色分け	＜±2%				＜±5%		＜±10%			≧±10%

数値は 1 試行

表１４　カラムメーカーの違いによる定量値（μg/g）の違い

カラム	*n*-デカン					ヘキサン酸メチル				
	TO	EB	IPB	NPB	ST	TO	EB	IPB	NPB	ST
DB-WAX	496	498	500	499	502	497	499	501	500	503
InertCap Pure-WAX	487	493	494	494	492	491	496	498	498	496
誤差範囲の色分け	＜±2%				＜±5%		＜±10%			≧±10%

数値は 1 試行

表１５　装置メーカーの違いによる定量値（μg/g）の違い

機関(装置メーカー)[*1]	*n*-デカン					ヘキサン酸メチル				
	TO	EB	IPB	NPB	ST	TO	EB	IPB	NPB	ST
国立衛研	498	499	500	496	501	502	503	504	500	504
（A/A）	(0.1)	(0.0)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.0)	(0.1)	(0.1)	(0.1)
A	502	498	496	492	502	498	495	493	488	499
（A/A）	(0.1)	(0.2)	(0.2)	(0.1)	(0.2)	(0.1)	(0.2)	(0.2)	(0.1)	(0.2)
B	529	502	492	488	503	530	503	493	489	504
（S/S）	(0.4)	(0.3)	(0.8)	(2.1)	(0.3)	(0.4)	(0.3)	(0.8)	(2.1)	(0.3)
C	510	496	492	487	496	556	540	536	531	540
（S/S）	(0.1)	(0.1)	(0.3)	(0.3)	(0.0)	(0.1)	(0.1)	(0.3)	(0.3)	(0.0)
D[*2] （P/S）	629	564	488	451	506	615	552	478	441	496
E	673	601	532	492	553	681	608	538	498	560
（P/S）	(0.9)	(0.6)	(0.9)	(0.3)	(0.5)	(0.9)	(0.6)	(0.9)	(0.3)	(0.5)
F	720	624	531	475	558	788	683	581	520	610
（P/S）	(0.3)	(0.5)	(0.6)	(0.7)	(0.4)	(0.3)	(0.5)	(0.6)	(0.7)	(0.4)
誤差範囲の色分け	＜±2%				＜±5%		＜±10%			≧±10%

数値は 3 試行の平均値（相対標準偏差%）

[*1]A：アジレントテクノロジー社製、S：島津製作所製、P：パーキンエルマー社製

[*2] 1 試行の結果

表１６　各機関の装置及び測定条件

機関		国立衛研	A	B	C	D	E	F
機種	GC	Agilent 8890	Agilent 7890B	島津 GC-2010	島津 GC-2030	島津 GC-2010 Plus	島津 GC-2010	島津 GC-2030
	HSS	Agilent 8697	Agilent 697A	島津 HS-20	島津 HS-20NX	Perkin Turbo Matrix HS-40	Perkin Turbo Matrix HS-40	Perkin Turbo Matrix HS-40
カラム		DB-WAX				TC-WAX	DB-WAX	
カラムサイズ		30 m × 0.25 mm、0.5 μm						
HSS 条件	加熱温度（℃）	140						
	加熱時間（分）	60						
	ニードル温度等[*1]（℃）	145	145	150	150	145	150	145
	トランスファーライン温度（℃）	155	155	155	150	155	150	145
	注入量	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	0.07 分	1 mL	1 mL
GC 条件	カラム温度	60℃（1 分）→6℃/分→150℃→30℃/分→180℃						
	注入口温度（℃）	220	220	220	－[*2]	220	220	220
	スプリット比	25：1	25：1	100：1	25：1	25：1	25：1	10：1
	キャリヤーガス	N_2	He	N_2	N_2	N_2	He	He
	カラム流量（mL/min）	1.3	1.4	1.06	1.10	1.01	1.40	1.0

[*1] ニードル温度、ループ温度又はサンプルライン温度

[*2] サンプルは HS サンプラーから直接 GC のカラムに注入されるため注入口温度の設定項目がない構成

その結果、真値を 500 とした場合の定量値の誤差は－12～57%となった。国立衛研と同じアジレントテクノロジー社製の装置を使用した機関 A では定量値の差はいずれも±2.5%以内であった。一方、HSS と GC がいずれも島津製作所製であった機関 B と機関 C については、機関 B はトルエンの定量値は 6%程度高い値となったが、それ以外は±2.5%以内に収まった。この原因はトルエンのピークに不純物に由来するピークが重複していたためと考えられたが、クロマトグラムからはその様子は確認できなかった。また、機関 C については、基準物質を *n*-デカンとした場合の定量値はいずれも±2.5%以内に収まったが、基準物質をヘキサン酸メチルとした場合の誤差は+6%以上となった。この原因は基準物質のヘキサン酸メチルの面積値が小さかったためと考えられたが、その原因を明らかにすることはできなかった。

一方、機関 D、E 及び F の定量値の誤差は－12～57%と大きかった。これらの機関ではいずれも島津製作所製の GC にパーキンエルマー社製の HSS に接続して使用していた。このように、アジレントテクノロジー及び島津製作所の HSS を使用した結果に対してパーキンエルマーの HSS を使用した結果に大きな違いがあったため、誤差の主な要因は装置の違いであると考えられた。そこでそれぞれの装置の HSS の機構について確認したところ、アジントテクノロジー及び島津製作所の HSS は、一定体積のサンプルループに HS ガスを充填し、その体積分をトランスファーラインを通過して GC へ導入するループ方式であったが、パーキンエルマーの HSS は、バイアル内を一定圧力まで加圧し、その圧力差により HS ガスを GC へ導入する圧力バランス方式であった。圧力バランス方式の場合、HS バイアルを加熱するだけではなくさらに圧力が加わるため、単に加熱した場合と比べ各化合物の気化率が変わり、その結果、気相内での濃度差が生じた可能性があった。つまり、本研究において定量値に誤差が生じたのは、HSS による HS ガスの導入方式の違いによると考えられた。また、同一装置である機関 D、 E 及び F の結果も大きく異なっていたが、測定時の設定加圧圧力や加圧時間が異なっており（詳細なデータは非公表）、この違いによって気化率に差が生じ、異なる定量値となったと考えられた。一方、これらの条件を統一することで、同等の結果が得られる可能性が示唆された。

３．４　室内精度の評価

装置メーカーの違いによって定量値が大きく異なることが明らかとなり、共通の RMS 値を設定することは困難であることが明らかとなった。しかし、軽微な条件の変更は定量値に影響がないことが示されたことから、同一装置を用いて自機関内で継続的に測定を行う場合は RMS 法の利用が可能であると期待された。そこで、単一試験所における室内精度を評価した。これまでと同様に材質当たり 500 μg/g の溶液を試料とし、1 週間又は 3 週間の間隔で 1 日 3 試行で測定を行い、得られた定量値から真度を求め、さらに一元配置の分散分析から併行精度（%）及び室内精度（%）を求めた。その結果、真度は 99.5～100.9%、併行精度は 0.2～0.3%、室内精度は 0.3～0.4%となった（表１７）。このように、全てのスチレン類において真度は 100±1%以内、精度はいずれも 0.5%未満と非常に良好な結果が得られた。したがって、自機関で一度 RMS 値を決定すれば、以降はその RMS 値を用いた RMS 法による運用が可能であると考えられた。

表１７　室内精度の評価結果

基準物質	スチレン類	試行回数	濃度（μg/g）						真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)
			1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	5 日目	平均値			
n-デカン	TO	1	498	498	498	498	499	498	99.7	0.2	0.3
		2	498	498	498	496	502				
		3	498	498	499	498	499				
	EB	1	499	499	499	500	500	500	100.0	0.2	0.3
		2	499	500	499	499	504				
		3	499	499	499	500	501				
	IPB	1	500	500	500	500	501	501	100.1	0.2	0.3
		2	500	500	499	501	505				
		3	500	500	499	501	503				
	NPB	1	496	496	497	497	499	498	99.5	0.2	0.3
		2	497	498	498	498	501				
		3	496	497	496	499	499				
	ST	1	501	501	502	501	503	502	100.3	0.3	0.4
		2	501	501	501	501	508				
		3	500	501	501	502	502				
ヘキサン酸メチル	TO	1	502	500	500	502	502	501	100.3	0.2	0.3
		2	501	500	500	500	506				
		3	502	500	501	501	502				
	EB	1	503	501	502	503	504	503	100.5	0.2	0.3
		2	503	502	502	502	507				
		3	503	501	502	503	504				
	IPB	1	504	502	503	503	504	504	100.7	0.2	0.4
		2	503	502	502	505	508				
		3	504	502	501	505	506				
	NPB	1	500	499	500	500	502	500	100.1	0.2	0.3
		2	501	500	500	502	504				
		3	500	500	498	502	502				
	ST	1	504	503	504	504	506	505	100.9	0.3	0.4
		2	505	504	504	505	511				
		3	504	503	503	505	505				

D. 結論

HSS を用いた GC-FID 分析における RMS 法の適用可能性について、スチレン類試験法を対象に検討した。適切な基準物質、内標準物質の検討を行い、それらを用いて RMS 値を算出した。さらに RMS 法と通知試験法２とを用いて試料中のスチレン類を定量し、それぞれの定量値を比較した。その結果いずれも同等の結果が得られたことから、HSS-GC-FID 分析にも RMS 法を適用可能であることが示された。また、HSS 加熱温度・時間、試料量の数%程度の違いやキャリヤーガス等の違いの影響をほとんど受けないことが確認された。しかしながら、異なるメーカーの装置を用いた場合、HSS の HS ガスの導入機構の違いにより化合物の気化効率が変わる可能性があり、すなわち、全ての装置メーカーに共通の RMS 値を適用することが困難であることが明らかとなった。一方、室内精度を検証した結果良好な結果が得られたことから、同一装置を用いて自機関内で継続的に測定を行う場合、一度 RMS 値を決定すれば、以降はその RMS 値を用いた RMS 法による運用が可能であると考えられた。

なお、これらの結果を踏まえ、次年度はさら

に長期間にわたる室内精度の評価を複数機関で実施する予定である。

E. 参考文献

1. 器具及び容器包装に関する試験法、消食基第362号別添（令和7年5月30日）
2. 三宅大輔、早川賢治、野村孝一：*o*-ジクロロベンゼンを用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによるスチレン系ポリマー中の揮発性物質の分析法、食品衛生学雑誌、54、374-379 (2013)
3. Y. Abe, M. Yamaguchi, M. Mutsuga, Y. Kawamura, H. Akiyama: Survey of volatile substances in kitchen utensils made from acrylonitrile-butadiene-styrene and acrylonitrile-styrene resin in Japan, Food Science & Nutrition, 2, 236-243 (2014)

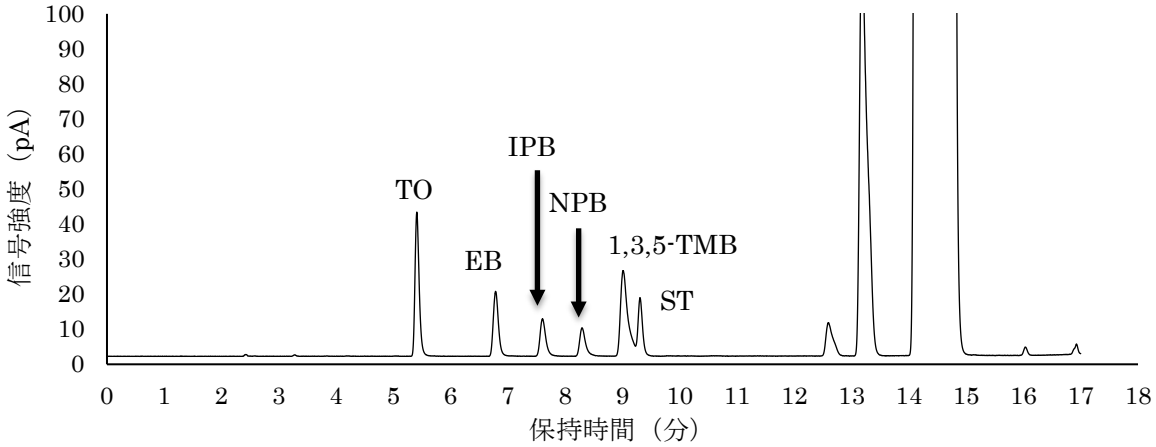


図１　1,3,5-TMB 及び揮発性物質のクロマトグラム

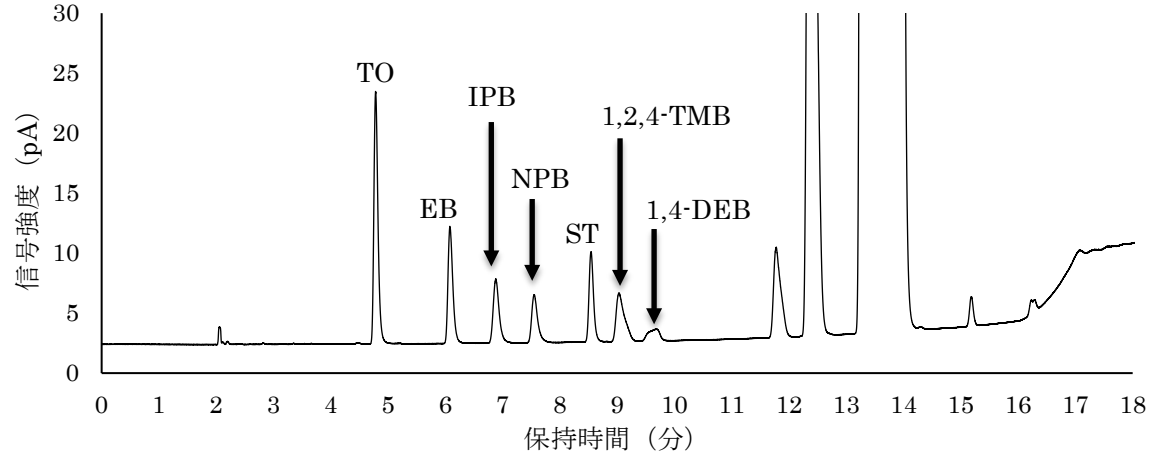


図２　1,4-DEB、1,2,4-TMB 及び揮発性物質のクロマトグラム

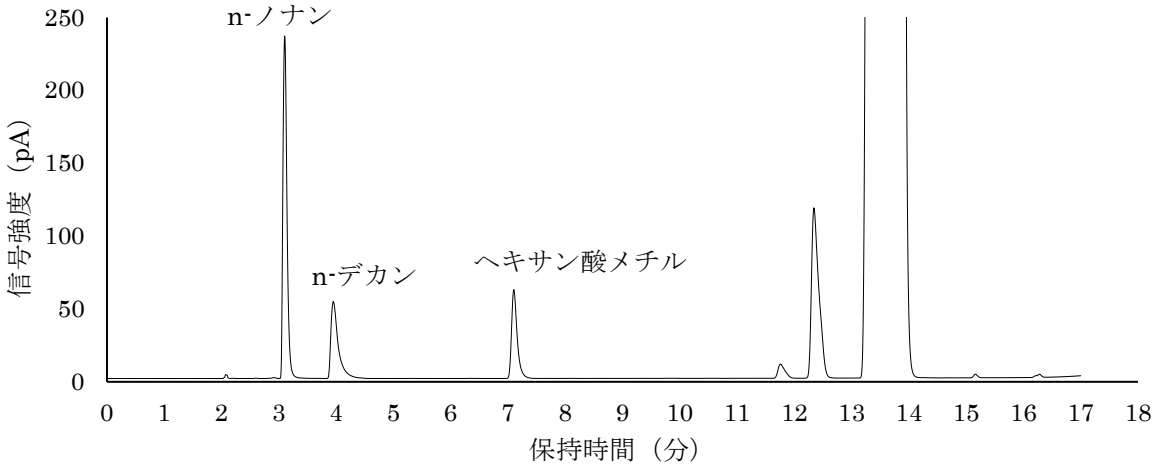


図３　*n*-ノナン、*n*-デカン及びヘキサン酸メチルのクロマトグラム

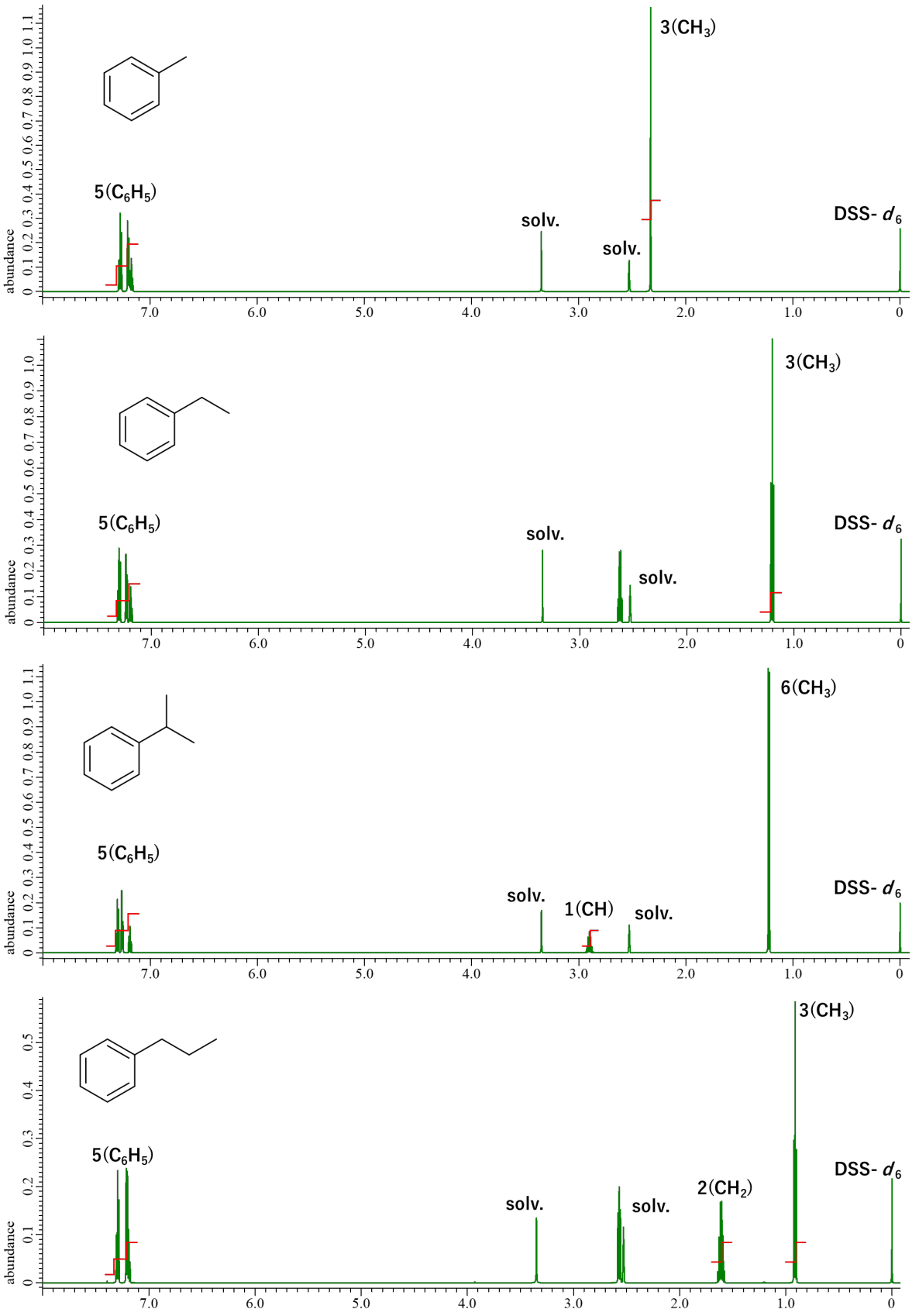
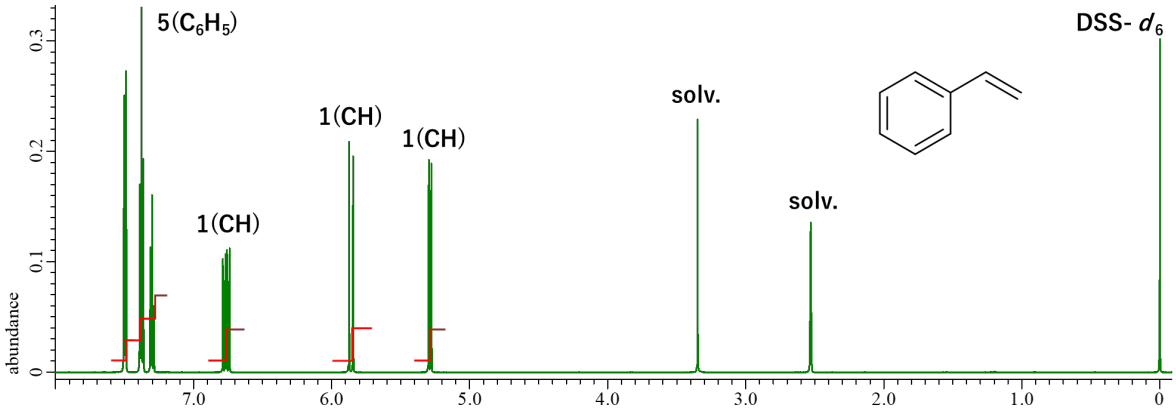
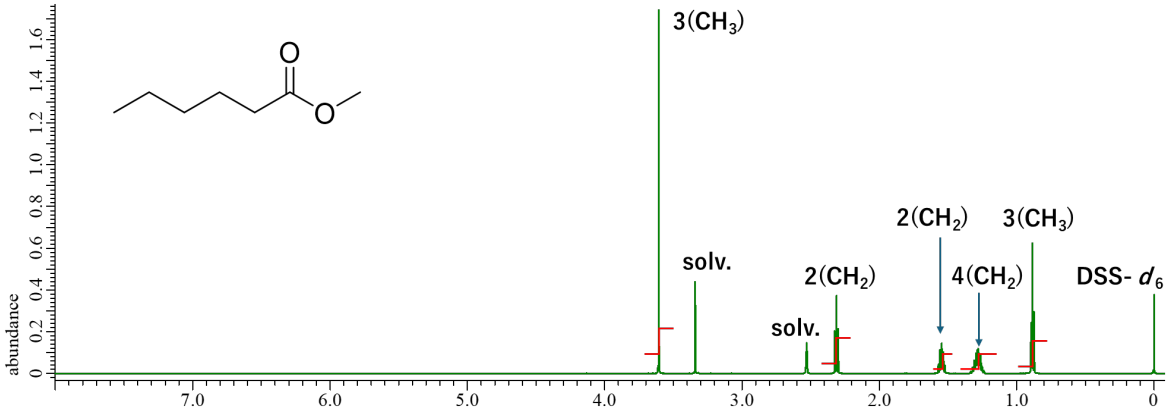


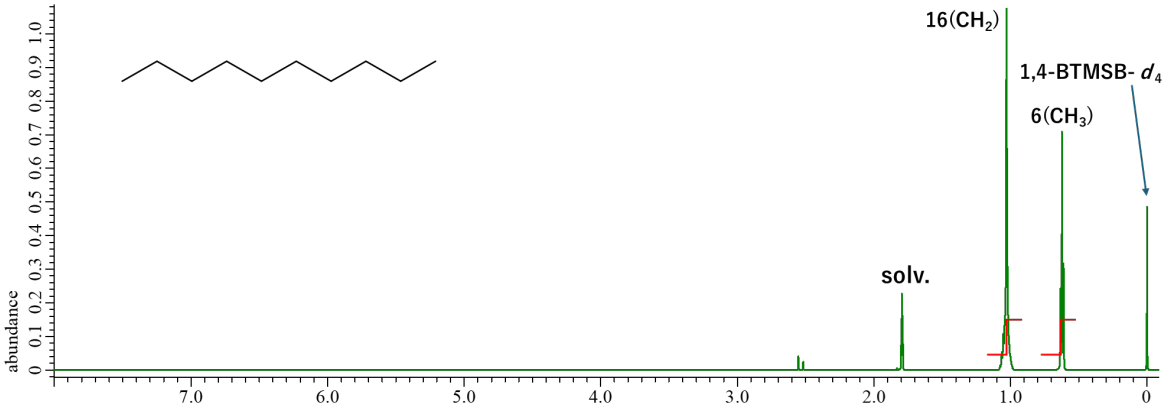
図４　NMR スペクトル（TO、EB、IPB、NPB）



16



17



18

19 図４（続き）　NMR スペクトル（ST、ヘキサン酸メチル、*n*-デカン）

20

＜その８＞　ポジティブリスト収載物質の分析情報の収集

研究分担者	藤原　恒司	国立医薬品食品衛生研究所
研究代表者	阿部　　裕	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	山口　未来	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	近藤　　翠	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	酒井　信夫	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	六鹿　元雄	名古屋市衛生研究所
研究協力者	市川　千種	株式会社島津製作所
研究協力者	緒方　幸恵	株式会社エービー・サイエックス
研究協力者	鈴木　悦子	日本ウォーターズ株式会社
研究協力者	野上　知花	アジレント・テクノロジー株式会社
研究協力者	山岸　陽子	サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

A. 研究目的

平成 30 年６月の改正食品衛生法の公布に伴い、令和２年６月より、食品用器具・容器包装の材質である合成樹脂を対象としたポジティブリスト制度が導入された。本制度の経過措置は令和７年５月末をもって終了し、同年６月から完全施行された。完全施行時点において、第２表に収載される添加剤は 840 物質に及ぶが、多くの物質については、同定・確認を目的とした分析法が十分に整備されているとは言い難い状況にある。

このような背景を踏まえ、本研究では、ポジティブリスト制度の適切な運用に資することを目的として、原材料および製品の検査・監視等に必要な分析情報の収集を行ってきた[1-7]。これまでに、GC/MS、ヘッドスペース GC/MS および LC/MS/MS を用いた定性・定量分析に必要な保持時間やマススペクトル等の基礎情報を整備するとともに、分析機器メーカーの協力のもと、ポジティブリスト収載物質を対象として、保持時間、リテンションインデックス、マススペクトルおよび紫外可視吸収スペクトル等の情報を収集してきた。

本年度は、これまで分析情報が未整備であったポジティブリスト収載物質 46 物質を対象として、LC/MS/MS による保持時間およびマススペクトル等の分析情報の収集を実施した。

B. 研究方法

１．参加メーカー

測定は、アジレント・テクノロジー株式会社（アジレント社、AG）、エービー・サイエックス株式会社（サイエックス社、SX）、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社（サーモ社、TH）、株式会社島津製作所（島津製作所、SZ）および日本ウォーターズ株式会社（ウォーターズ社、WA）の 5 社（五十音順）の協力により実施した。

２．試薬等

本研究で対象とした 46 物質の標準品について、物質名（和名および英名）、CAS 番号、試薬メーカーおよび純度を表１に示した。これら標準品については、メタノール溶液（10 mg/mL）を調製し、各参加メーカーに配布した。分析に使用する溶媒および試薬は、各メーカーが通常の分析業務において使用しているものを用いた。

３．LC-MS/MS による測定

１）測定溶液の調製

各標準品のメタノール溶液（10 mg/mL）を 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 および 1 μg/mL となるよう、メタノールまたはアセトニトリルで段階希釈し、測定溶液とした。

２）装置

四重極型タンデム質量計を接続した LC-MS/MS を用いた。液体クロマトグラフは、高速または超高速タイプのいずれも使用可能とした。

３）測定条件

測定条件は原則以下のとおりとし、その他の条件については各メーカーにおいて最適化した。

カラム：C18 系または C8 系カラム
カラム温度：40℃
移動相：A 液　5 mM ギ酸アンモニウム溶液
B 液　5 mM ギ酸アンモニウム/メタノール溶液
グラジエント条件：B 液 5%→直線グラジエント→100%
注入量：0.2～10 μL
イオン化モード：ESI（+）または ESI（－）
イオン化電圧、温度、ガス流量等：各装置における一般的な条件
検出モード：SCAN および多重反応モニタリング（Multi Reaction Monitoring; MRM)

４）測定

原則として、ポジティブモード（ESI（+)，Pos）の SCAN モードにより、10 μg/mL の標準溶液を測定した。マススペクトルが得られた場合は、適切なプリカーサーイオンおよびプロダクトイオンを選択した上で、MRM モードによる測定を実施した。

本研究では多種の化合物を対象とするため、各化合物に対するコリジョンエネルギー等の詳細な最適化は行わないこととした。また、Pos で測定できた場合は、ネガティブモード（ESI（－)，Neg）での測定は実施しなかった。

一方、Pos においてマススペクトルが得られなかった場合は、Neg モードで測定を行い、マススペクトルが得られた場合には、Pos モードと同様に MRM モードによる測定を実施した。なお、Neg モードにおいてもマススペクトルが得られなかった場合には、条件最適化等の追加検討は行わないこととした。

５）データの報告

各メーカーは、化合物情報、測定条件、マススペクトルまたは MS/MS スペクトル、マスクロマトグラム（SCAN および MRM)、検量線および測定限界等について、別添 1 の結果報告シートに記載し、国立医薬品食品衛生研究所に提出した。

なお、測定限界は、測定溶液のうち MRM モードにおいてピークが確認された最も濃度が低い溶液について、そのピークの S/N および注入量に基づき、S/N＝10 に相当する量（ng）を計算することにより求めた。

C．研究結果及び考察

１．対象物質

ポジティブリスト収載物質のうち、LC/MS/MS による分析情報が未収集であり、かつ、メタノールに可溶な 46 物質を選択した（表１)。

２．測定条件

多様な性質を有する化合物に対応するため、LC 条件は広範な物質に対応可能な設定とした。特に、カラムは逆相系の C18 または C8 のいずれも使用可能とし、サイズやメーカー等については規定しなかった。また、MS/MS 条件については、装置仕様により設定可能な項目が異な

ることから、必要最低限の条件のみを統一し、それ以外は各メーカーにおいて最適化した。測定条件の詳細は **B. 研究方法 ３．３）測定条件** に示した。

３．測定結果

１）マススペクトル（プリカーサーおよびフラグメントイオン）

全メーカーにおいて、ポジティブもしくはネガティブイオンでマススペクトルが取得できたと報告された物質は 30 物質であり、少なくとも 1 社からマススペクトルが取得された物質は 44 物質であった。

これら 44 物質のうち、17 物質ではポジティブイオンおよびネガティブイオンの両方が報告され、23 物質はポジティブイオンのみ、4 物質はネガティブイオンのみであった。これらのうち、プロピレングリコール単独重合体（通し番号 704）のマススペクトルでは、全てのメーカーにおいて、プロピレングリコールに由来する *m/z* = 58 のシグナルパターンが確認された。重合体以外のポジティブイオンについては、プロトン付加体およびアンモニウム付加体が報告された。

一方、通し番号 318 のジ亜リン酸ジステアリルペンタエリスリチルおよび通し番号 766 の 2-メチルオキシランは、いずれもマススペクトルが得られなかった。前者については、高疎水性かつ ESI でイオン化しにくい構造に加え、亜リン酸エステルとしての酸化又は加水分解による不安定性、さらには過度の保持や吸着の影響が考えられた。後者については、低分子・高揮発性で逆相 LC における保持が極めて弱く、かつ安定なイオンを形成しにくいことに加え、揮散又は加水分解による測定溶液中濃度の低下が要因として考えられた。

２）定量下限値

マススペクトルが取得できた 44 物質のうち、42 物質について定量下限値が報告された。

このうち、通し番号 689 の tert-ブチルヒドロペルオキシドについては定量下限値が 10,000 ng 以上、通し番号 756 の無水フタル酸については 1,000 ng 以上と高値を示した。特に前者については単一メーカーからの報告に限られていたことから、本測定条件においては十分な検出感度が得られていない可能性が示唆された。なお、これらの物質については、過酸化物としての不安定性や加水分解挙動等の影響により、イオン化効率や測定時の実効濃度が低下した可能性も考えられた。

一方、通し番号 387 のステアリン酸のリチウム塩、通し番号 552 のβ－ナフトール、通し番号 752 の無水コハク酸の 3 物質については、メーカー間で定量下限値に差異が認められた。これらは装置仕様や測定条件の違いにより感度が大きく変動する物質と考えられた。特に、金属塩（ステアリン酸リチウム）におけるイオン化挙動の複雑さ、フェノール類（β－ナフトール）のイオン化モード依存性、ならびに無水物（無水コハク酸）の加水分解挙動等が、感度のばらつきに影響した可能性が考えられた。

なお、本研究における測定条件は個別最適化を目的としたものではなく、多様な物質を網羅的に評価するための条件であることから、得られた定量下限値は参考値として位置付けられる。

４．分析情報の整理

得られた分析情報については、化合物ごと基礎情報およびポジティブリスト規制情報と併せて公開を目的としたデータ表としてまとめた（別添２）。各情報の項目は以下のとおりである。

〇化合物基礎情報

・本研究における化合物番号

・CAS No.

・組成式
・分子量
・物質名（和名・英名）
・構造式（重合体等、不明の場合は「不明」と記載した）

〇ポジティブリスト規制情報

・通し番号
・区分別使用制限
・特記事項
（いずれも令和 8 年３月時点の情報）

〇分析情報

・プリカーサーイオン（*m/z*）
・プロダクトイオン（*m/z*）：定量イオン１種、定性イオン最大３種
・定量下限値（ng）：有効数字１桁
・特記事項

さらに、令和５年度の厚生労働科学研究[6]に引き続き、「食品用器具・容器包装のポジティブリスト収載物質の分析情報」として、ポジティブリスト通し番号順に整理した LC/MS/MS データ一覧表も作成した（別添３）。記載項目は以下のとおりである。

・ポジティブリストの通し番号（いずれも令和 8 年３月時点）
・化合物名（和名）
・CAS No.
・検出イオン（定量および確認イオン）
・定量下限値

D. 結論

ポジティブリスト制度施行に伴う物質の同定や品質確認を目的として、46 種のポジティブリスト収載物質を対象に LC/MS/MS 分析の情報を収集し、44 物質についてマススペクトルおよび定量下限値等の情報を取得した。

本年までに LC/MS/MS 分析のデータ取得は 111 物質、GC/MS 分析のデータ取得は 63 物質となった。今後、これまでに蓄積した分析情報をデータベースとして体系的に整理し、公開する予定である。本データベースを活用することにより、標準品の入手が困難な場合であっても、ポジティブリスト収載物質の迅速な推定および同定が可能となり、制度運用における分析基盤の強化に寄与することが期待される。

E. 参考文献

1) 平成 29 年度　厚生労働科学研究費補助金　健康安全確保総合研究分野　食品の安全確保推進研究事業　食品用器具・容器包装等に使用される化学物質に関する研究　総括・分担研究報告書、p 99-124（2018）
2) 平成 30 年度　厚生労働科学研究費補助金　健康安全確保総合研究分野　食品の安全確保推進研究事業　食品用器具・容器包装等に使用される化学物質に関する研究　総括・分担研究報告書、p 85-117（2019）
3) 令和 2 年度　厚生労働科学研究費補助金　健康安全確保総合研究分野　食品の安全確保推進研究事業　食品用器具・容器包装等の安全性確保に資する研究　総括・分担研究報告書、p 90-118（2021）
4) 令和 3 年度　厚生労働科学研究費補助金　健康安全確保総合研究分野　食品の安全確保推進研究事業　食品用器具・容器包装等の安全性確保に資する研究　総括・分担研究報告書、p 132-157（2022）
5) 令和 4 年度　厚生労働科学研究費補助金　健康安全確保総合研究分野　食品の安全確保推進研究事業　食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究　総括・分担研究報告書、p 13-22（2023）
6) 令和 5 年度　厚生労働科学研究費補助金　健康安全確保総合研究分野　食品の安全確保

推進研究事業　食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究総括・分担研究報告書、p 15-26（2024）
7) 令和 6 年度　食品衛生基準科学研究費補助金食品安全科学研究　食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究　総括・分担研究報告書、p 18-27（2025）

表１　本研究で対象とした物質の情報

通し番号	化合物番号	化合物名 Compound name	CAS No.	メーカー名	純度(%)
80	R7-M080	イソシアヌル酸１，３，５－トリス（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－tert－ブチルベンジル） 1,3,5-Triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione, 1,3,5-tris[[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]methyl]-	27676-62-6	D	> 99
315	R7-M315	２，４－ジアミノ－６－ヒドロキシピリミジン 4(3H)-Pyrimidinone, 2,6-diamino-	56-06-4	A	> 99
318	R7-M318	ジ亜リン酸ジステアリルペンタエリスリチル 2,4,8,10-Tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane, 3,9-bis(octadecyloxy)-	3806-34-6	B	> 95
344	R7-M344	４，４’－シクロヘキシリデンビス（２－シクロヘキシルフェノール） Phenol, 4,4′-cyclohexylidenebis[2-cyclohexyl-	4221-68-5	A	> 98
387	R7-M387	ステアリン酸のリチウム塩 Octadecanoic acid, lithium salt (1:1)	4485-12-5	A	> 99
393	R7-M393	Ｎ，Ｎ－ジメチル－６－アミノウラシル 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 6-amino-1,3-dimethyl-	6642-31-5	A	> 98
465	R7-M465	３，３’－チオジプロピオン酸ジアルキル Propanoic acid, 3,3′-thiobis-, 1,1′-didodecyl ester	123-28-4	A	不明
483	R7-M483	Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－チウラムジスルフィド Thioperoxydicarbonic diamide ([(H2N)C(S)]2S2), N,N,N′,N′-tetramethyl-	137-26-8	A	不明
490	R7-M490	テレフタル酸ビス（２－エチルヘキシル） 1,4-Benzenedicarboxylic acid, 1,4-bis(2-ethylhexyl) ester	6422-86-2	E	> 98
520	R7-M520	１，１，３－トリス（４－ヒドロキシ－５－tert－ブチル－２－メチルフェニル）ブタン Phenol, 4,4′,4″-(1-methyl-1-propanyl-3-ylidene)tris[2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-	1843-03-4	C	不明
528	R7-M528	トリプロピレングリコール Propanol, [(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis(oxy)]bis-	24800-44-0	A	> 98
529	R7-M529	トリプロピレングリコールのモノメチルエーテル Propanol, [2-(2-methoxymethylethoxy)methylethoxy]-	25498-49-1	A	> 93
532	R7-M532	Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－ベンジルアンモニウムの塩化物 Benzenemethanaminium, N,N,N-trimethyl-, chloride (1:1)	56-93-9	A	> 99
540	R7-M540	トリメリット酸トリス（２－エチルヘキシル） 1,2,4-Benzenetricarboxylic acid, 1,2,4-tris(2-ethylhexyl) ester	3319-31-1	A	不明
552	R7-M552	β－ナフトール 2-Naphthalenol	135-19-3	A	> 99
563	R7-M563	１－ヘキサデシルピリジニウムの塩化物 Pyridinium, 1-hexadecyl-, chloride (1:1)	123-03-5	B	不明
569	R7-M569	２，４－ビス（オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－tert－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン Phenol, 4-[[4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	991-84-4	G	不明
571	R7-M571	Ｎ，Ｎ’－ビス（サリチリデン）－１，２－プロパンジアミン Phenol, 2,2′-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis(nitrilomethylidyne)]bis-	94-91-7	A	> 98
572	R7-M572	Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）－カルボジイミド Benzenamine, N,N′-methanetetraylbis[2,6-bis(1-methylethyl)-	2162-74-5	A	> 98
578	R7-M578	４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン Benzenamine, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-N-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenyl]-	10081-67-1	A	> 98
587	R7-M587	Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－ラウリン酸アミド Dodecanamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-	120-40-1	B	不明
589	R7-M589	ビス［３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－tert－ブチルフェニル）プロピオン酸］チオジエチレン Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 1,1′-(thiodi-2,1-ethanediyl) ester	41484-35-9	A	> 98
592	R7-M592	ビス（２－ヒドロキシプロピル）アミン 2-Propanol, 1,1′-iminobis-	110-97-4	A	> 90

A：東京化成工業（株）、B：富士フイルム和光純薬（株）、C：AK Scientific、D：SIGMA、E：Aldrich、F：ACROS、G：サンケミカル（株）、H：Toronto Research Chemicals Inc.、I：Combi-Brocks Inc.

表１　本研究で対象とした物質の情報（続き）

通し番号	化合物番号	化合物名 Compound name	CAS No.	メーカー名	純度(%)
593	R7-M593	２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸 Propanoic acid, 3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methyl-	4767-03-7	A	> 97
614	R7-M614	２－（２'－ヒドロキシ－３'，５'－ジ－tert－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール Phenol, 2-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	3864-99-1	A	不明
622	R7-M622	12－ヒドロキシステアリン酸 Octadecanoic acid, 12-hydroxy-	106-14-9	A	> 75
629	R7-M629	３－（４－ヒドロキシ－３－tert－ブチル－５－メチルフェニル）プロピオン酸及びトリエチレングリコールからなるジエステル Benzenepropanoic acid, 3-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-5-methyl-, 1,1'-[1,2-ethanediylbis(oxy-2,1-ethanediyl)] ester	36443-68-2	G	不明
634	R7-M634	４－ヒドロキシメチル－２，６－ジ－tert－ブチルフェノール Benzenemethanol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-	88-26-6	A	不明
637	R7-M637	ヒドロキノン 1,4-Benzenediol	123-31-9	A	> 99
638	R7-M638	ビニルトリメトキシシラン Silane, ethenyltrimethoxy-	2768-2-7	A	> 98
661	R7-M661	フタル酸エチルエトキシカルボニルメチル 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 1-(2-ethoxy-2-oxoethyl) 2-ethyl ester	84-72-0	A	> 93
663	R7-M663	フタル酸ジイソブチル 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 1,2-bis(2-methylpropyl) ester	84-69-5	A	不明
672	R7-M672	フタル酸ビス（２－ブトキシエチル） 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 1,2-bis(2-butoxyethyl) ester	117-83-9	A	> 85
686	R7-M686	Ｎ－ブチル－カルバミン酸３－ヨード－２－プロピニル Carbamic acid, N-butyl-, 3-iodo-2-propyn-1-yl ester	55406-53-6	A	> 97
689	R7-M689	tert－ブチルヒドロペルオキシド Hydroperoxide, 1,1-dimethylethyl	75-91-2	A	不明
690	R7-M690	Ｎ－ブチル－ベンゼンスルホン酸アミド Benzenesulfonamide, N-butyl-	3622-84-2	A	不明
704	R7-M704	プロピレングリコール単独重合体 Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], α-hydro-ω-hydroxy-	25322-69-4	B	不明
713	R7-M713	ヘキサメチレンジイソシアネート Hexane, 1,6-diisocyanato-	822-06-0	B	> 95
715	R7-M715	Ｎ，Ｎ'－ヘキサメチレン－ビス［３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－tert－ブチルフェニル）プロピオン酸アミド］ Benzenepropanamide, N,N'-1,6-hexanediylbis[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-	23128-74-7	I	> 98
744	R7-M744	マレイン酸 2-Butenedioic acid (2Z)-	110-16-7	A	> 99
747	R7-M747	マレイン酸ジブチル 2-Butenedioic acid (2Z)-, 1,4-dibutyl ester	105-76-0	A	> 95
750	R7-M750	マレイン酸ビス（２－エチルヘキシル） 2-Butenedioic acid (2Z)-, 1,4-bis(2-ethylhexyl) ester	142-16-5	A	> 93
752	R7-M752	無水コハク酸 2,5-Furandione, dihydro-	108-30-5	A	> 95
756	R7-M756	無水フタル酸 1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	A	> 98
762	R7-M762	メタクリル酸３－（トリメトキシシリル）プロピル 2-Propenoic acid, 2-methyl-, 3-(trimethoxysilyl)propyl ester	2530-85-0	A	> 98
766	R7-M766	２－メチルオキシラン Oxirane, 2-methyl-	75-56-9	A	> 99

A：東京化成工業（株）、B：富士フイルム和光純薬（株）、C：AK Scientific、D：SIGMA、E：Aldrich、F：ACROS、G：サンケミカル（株）、H：Toronto Research Chemicals Inc.、I：Combi-Brocks Inc.

表２　各メーカーが設定した装置条件および測定条件

参加メーカー		アジレント・テクノロジー株式会社 (AG)	エービー・サイエックス株式会社 (SX)	サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 (TH)
装置	メーカー	Agilent	SCIEX	サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
	製品名	6475A	QTRAP4500	TSQ Fortis Plus
カラム	メーカー	Agilent	Phenomenex	サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
	製品名	InfinityLab Poroshell HPH-C18	Kinetex Polar C18	Acclaim^{TM} 120 C18
	サイズ	2.1 × 100 mm	3.0 × 100 mm	2.1 × 100 mm
	粒子径	2.7 µm	2.6 µm	3 µm
LC条件	流量	0.3 mL/min	0.4 mL/min	0.4 mL/min
	注入量	1 µL	5 µL	1 µL
	カラム温度	40℃	40℃	40℃
	移動相条件	5 %B (0 min)→ 100 %B (20 min)→ 100 %B (30 min)	5%→100% B (0-10 min), 100% B (10-15 min)	5% →100% B (0-10 min),100% B (10-16 min)
	移動相A	5 mM ギ酸アンモニウム	5 mmol/L ギ酸アンモニウムを含む超純水	5 mmol/L ギ酸アンモニウム/水溶液
	移動相B	5 mM ギ酸アンモニウム/メタノール	5 mmol/L ギ酸アンモニウムを含むメタノール	5 mmol/L ギ酸アンモニウム/メタノール溶液
MS条件	測定モード	ESI (+)	ESI (+), ESI (-)	ESI (+), ESI (-)
	検出モード	SCANおよびMulti Reaction Monitoring (MRM) モード	SCANおよびMulti Reaction Monitoring (MRM) モード	SCANおよびMulti Reaction Monitoring (MRM) モード
	その他各種装置条件	一般的な測定条件	一般的な測定条件	一般的な測定条件

参加メーカー		株式会社島津製作所 (SZ)	日本ウォーターズ株式会社 (WA)
装置	メーカー	株式会社島津製作所	Waters
	製品名	Nexera X3/LCMS-8045RX	H-Class / Xevo TQ-S micro
カラム	メーカー	株式会社島津製作所	Waters
	製品名	Shim-pack Scepter C18-120	ACQUITY UPLC BEH C8
	サイズ	2.1 × 100 mm	2.1 × 50 mm
	粒子径	3 µm	1.7 µm
LC条件	流量	0.2 mL/min	0.35 mL/min
	注入量	0.2～10 µL	2 µL
	カラム温度	40℃	40℃
	移動相条件	5% B (0-2 min), 5→100% B (2-10 min), 100% B (10-15 min)	1→99% B (0-3 min), 99% B (3-8 min)
	移動相A	5 mmol/L ギ酸アンモニウム水溶液	5 mmol/L ギ酸アンモニウム水溶液
	移動相B	5 mmol/L ギ酸アンモニウムメタノール	5 mmol/L ギ酸アンモニウムメタノール
MS条件	測定モード	ESI (+), ESI (-)	ESI (+), ESI (-)
	検出モード	SCANおよびMulti Reaction Monitoring (MRM) モード	SCANおよびMulti Reaction Monitoring (MRM) モード
	その他各種装置条件	一般的な測定条件	一般的な測定条件

別添１　結果報告シート

結果報告シート(LC-MS/MS)

機関名

1. 化合物情報

通し番号	**315**
化合物名(和名)	２，４－ジアミノ－６－ヒドロキシピリミジン
ラベル番号	（No.R7-M315 ）
化合物名(英名)	4(3H)-Pyrimidinone, 2,6-diamino-
CAS No.	56-06-4
分子量	126

2. 測定条件

機器情報	メーカー	
	製品名	
カラム情報		
カラム名	メーカー	
	製品名	
カラムサイズ	長さ(mm)	
	内径(mm)	
	粒子径(μm)	
LC条件		
流速	(mL/min)	
注入量	(μL)	
カラム温度	(℃)	
移動相条件		
	移動相A	
	移動相B	
グラジエント条件		
MS条件*1		
イオン化方式	ESI or APCI or APGC etc.	
測定モード	(＋) or (－)	
キャピラリー電圧	(kV)	
コーン電圧	(V)	
イオン源温度	(℃)	
脱溶媒ガス種類		
脱溶媒ガス温度	(℃)	
脱溶媒ガス流量	(L/hr) or (L/min)	
コーンガス流量	(L/hr)	
コロナ電流	(μA) *APCIの場合	

3. 検出条件

保持時間	(min)	
測定質量範囲(scan)	プリカーサーイオン (*m/z*)	
	プロダクトイオン (*m/z*)	

4. その他特記事項

ポジティブモード

5. 検出条件*1

プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)									
	定量イオン (m/z)	DP (V)	CE (V)	定量下限値 (ng)	定性イオン１	DP (V)	CE (V)	定性イオン２	DP (V)	CE (V)
				#DIV/0!						

6. マススペクトル

プリカーサーイオン SCAN　Conc.

プロダクトイオン SCAN

7. マスクロマトグラム

MRM　Conc.　μg/mL　S/N

8. 特記事項

9. 検量線

ネガティブモード

5. 検出条件*1

プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)									
	定量イオン (m/z)	DP (V)	CE (V)	定量下限値 (ng)	定性イオン１	DP (V)	CE (V)	定性イオン２	DP (V)	CE (V)
				#DIV/0!						

6. マススペクトル

プリカーサーイオン SCAN　Conc.

プロダクトイオン SCAN

7. マスクロマトグラム

MRM　Conc.　μg/mL　S/N

8. 特記事項

9. 検量線

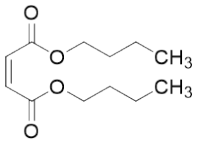
*1 機器に固有の設定がある場合は項目を修正又は追加し、設定値と単位を記入する

*2 定量イオンにおける検出下限値

別添２　公開データベース（例）

◎化合物基礎情報

CAS登録番号		105-76-0	通し番号	747	構造
組成式		C12H20O4	分子量	228	
物質名	和名	マレイン酸ジブチル			
	英名	2-Butenedioic acid (2Z)-, 1,4-dibutyl ester			



◎分析情報☆

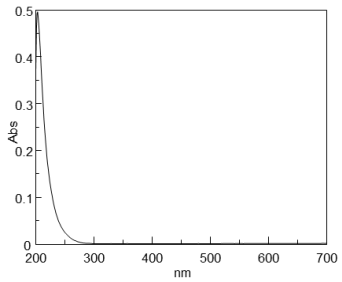
○LC-MS/MS

パターン	ポジティブモード							ネガティブモード						
	データ	プリカーサーイオン	プロダクトイオン				測定限界 (ng)	データ	プリカーサーイオン	プロダクトイオン				測定限界 (ng)
			定量	定性						定量	定性			
A	5	229	99	117	57		0.5							
B														
C														
特記情報														

○GC/MS

データ	定量イオン	定性イオン			測定限界 (ng)
RI	特記情報				

○紫外可視吸収スペクトル



☆各分析情報の表の説明
・パターン：装置メーカー間で検出されたイオンパターンが異なる場合に分けて示した。
・データ：元にしたデータ数
・イオン：単位は m/z
・測定限界 (ng)：測定限界は各測定法において標準溶液を注入したときの S/N=10 相当の値であり、3~5メーカーで求めた値の中で最も高い値を示した。
・RI (Retention index)：平均値 ± 標準偏差（データ数）
・ データが得られなかった場合やデータを示すのに不十分と判断した場合はN/A (not applicable) (該当なし・適用不可) とした。
・LC-MS/MS ではメタノールまたはアセトニトリル、GC-MS ではアセトンまたはヘキサンに溶解しなかった場合は「不溶」とした。

＜データについて＞

取得機関について

当データベースにおけるデータは、分析機器会社等（以降、機関とする）と国立医薬品食品衛生研究所とが共同で取得したものです。
各機関の同意を得てデータベースに掲載しています。

分析条件について

LC-MS/MS および GC-MS データ取得における代表的な分析条件を以下に示します。軽微な変更は可能とし、また、記載していない条件は各機関で個別に設定して測定しました。

○LC-MS/MS
・カラム：C18 または C8
・移動相：5 mM ギ酸アンモニウム/水溶液（A液）、5 mM ギ酸アンモニウム/メタノール溶液（ B 液）
・グラジエント条件：B 液 5% → 直線グラジエント → 100%
・注入量：0.2 ~ 10 µL
・イオン化モード：ESI (+), ESI (-)
・検出モード：フルスキャンおよび Multi Reaction Monitoring（MRM）

○GC-MS
・カラム：5% フェニル-メチルポリシロキサン（MS 用も可）（長さ 30 m 程度、内径 0.25 mm、膜厚 0.1～0.25 µm）
・カラム温度：50°C 以下-20°C/min-320°C（20min）
・キャリヤーガスおよび流量：He、1 mL/min (定流量、定線速度または定圧)
・注入量：1 µL
・イオン化電圧：70 eV
・検出モード：スキャンおよび Selected Ion Monitoring (SIM)
・チューニング：オートチューンまたは Decafluoro-triphenylphosphine (DFTPP) 法

データのまとめについて

公開されている情報は、各機関において取得したデータを基に、公開を目的として国立医薬品食品衛生研究所にて取りまとめたものです。とりまとめの方法については以下の通りです。

○LC-MS/MS および GC-MS 共通
・1 化合物につき 1 種の定量イオンおよび 1~3 種の確認イオンを選択しています。
　ただし、その組み合わせが明確に異なっていた場合はパターンA、B 等として複数の組み合わせを示しています。
・測定限界は MRM モードまたは SIM モードにおいてピークが確認された最も濃度が低い溶液のピークのシグナルノイズ比（S/N）と、その時の注入量から、S/N＝10 となる量（ng）を計算で求めています。また、3機関以上から情報が得られた場合に、その中で最も高い数値を示すこととし、それ以外の場合は N/A (not applicable) (該当なし・適用不可) としています。
・ データが得られなかった場合や、データを示すための情報が不十分と判断した場合も N/A としています。

○LC-MS/MS
・MS 条件は各化合物について最適化していませんので、測定限界が高い数値となっている場合があります。
・原則としてポジティブモードでデータが得られた場合はネガティブモードでの測定は行っていません。
　ただし、機関によって異なりますので、両方のデータが記載されている場合もあります。

別添３　食品用器具・容器包装のポジティブリスト収載物質の分析情報

通し番号[a]	化合物名（和名）	CAS No.	検出イオン（*m/z*）						定量下限値[c]
			プリカーサー[d]	プロダクト[b]					（ng）
2	アクリル酸２－エチルヘキシル	103-11-7	+185	55	57				10
8	アクリル酸ブチル	141-32-2	+129	55	59				60
15a	アジピン酸ジ（２－エチルヘキシル）	103-23-1	+371	83	55				40
			+371	129	147	*111*			
15b	アジピン酸ジオクチル	123-79-5	+371	129	*259*	147	111		50
			+371	147	129	111			
15c	アジピン酸ジイソブチル	141-04-8	+259	129	185	111			2
			+259	185	*129*	111			
15d	アジピン酸ジイソデシル	27178-16-1	+427	129	269	*85*			10
			+427	269	129	*111*			
15e	アジピン酸ジイソノニル	33703-08-1	+399	129	255	*71*			80
			+399	255	129	*111*			
21	アセチルアセトン	123-54-6	+118	101	43				2000
27	アセチルリシノール酸メチル	140-03-4	+355	295	263	*55*			200
			+372	263	295				
			+372	295	355				
39	３－アミノプロピルトリエトキシシラン	919-30-2	N/A						
42	２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール	124-68-5	+90	55	73	*58*	*45*		70
			+90	73	55	43			
58	アルキルスルホン酸	5324-84-5	-193	80	*81*	*65*			0.3
67	安息香酸	65-85-0	-121	77	*120*				100
70	安息香酸及びジエチレングリコールのジエステル	120-55-8	+315	149	*105*	77			10
			+332	149	315	105			
71	安息香酸及びジプロピレングリコールのジエステル	27138-31-4	+343	163	105	77			10
			+360	163	343				
80	イソシアヌル酸１，３，５－トリス（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－tert－ブチルベンジル）	27676-62-6	*+801*	219	203	*163*			0.004
			+802	219	*784*	203			
			+807	807	219	*152*			
82	イソソルビド	652-67-5	+147	69	*85*	*55*			800
89	２－イミダゾリジノン	120-93-4	+87	59					90
			+87	44	*70*	59	*42*		
90	エタノール	64-17-5	N/A						
93	２，２'－エチリデンビス（４，６－ジ－tert－ブチルフェノール）	35958-30-6	-437	205	231	189			50
			+456	177	57				
			+456	233	177	*57*			

別添３　食品用器具・容器包装のポジティブリスト収載物質の分析情報（続き）

通し番号[a]	化合物名（和名）	CAS No.	検出イオン（*m/z*）						定量下限値[c] (ng)
			プリカーサー[d]	プロダクト[b]					
96	2－エチルヘキサン酸及びトリエチレングリコールのジエステル	94-28-0	+403	171	57	73			4
			+420	57	73				
			+420	171	403				
105	N－エチル－メチルベンゼンスルホン酸アミド	80-39-7	+200	91	155	65			70
			+200	155	91	65			
			+217	155	91				
106	エチレングリコール	107-21-1	N/A						
118a	テトラエチレングリコール	112-60-7	+195	89	133	*107*	*45*		100
			+212	89	133				
118b	エチレングリコール単独重合体	25322-68-3	+195	89	133	107			0.01
149	エトキシル化処理されたソルビタンのパルミチン酸のエステル	9005-66-7	+845	283					10000
			+519	89	283	133			
156	プロポキシル化処理されたブタノール	9003-13-8	+657	57	59	157			5
			+773	157	215	115			
163a	エトキシル化処理されたラウリルアルコール	9002-92-0	+618	89	133	57			2
			+640	133	177				
163b	エトキシル化処理されたオレイルアルコール	9004-98-2	+595	578	133				300
			+638	89	133	97			
174	エトキシル化処理された４－tertーオクチルフェノール	9002-93-1	+620	89	133	57			1000
			+621	603	277	133			
227	エリソルビン酸	89-65-6	+175	63	90				100
228	塩化コリン	67-48-1	+104	60	58	45			20
229	塩化ベンゾイル	98-88-4	N/A						
239	オクチルホスホン酸	4724-48-5	-193	79	94	63			10
			+195	69	125	57			
			+212	195					
259	リン酸トリ（ブトキシエチル）	78-51-3	+399	299	199	101	*57*		6
			+399	57	199	101			
261	クエン酸	77-92-9	N/A						
270b	ラウリン酸とグリセロールのモノエステル	142-18-7	+275	257	183	*95*	57		100
			+292	257					
270c	酢酸とグリセロールのジエステル	25395-31-7	+177	159	117	57			200
			+194	159	177				
270d	オクタン酸とグリセロールのモノエステル	26402-26-6	+219	57	201	127			100
			+219	127	109	57			
			+219	201	127	57			
			+236	201	127				

別添３　食品用器具・容器包装のポジティブリスト収載物質の分析情報（続き）

通し番号[a]	化合物名（和名）	CAS No.	検出イオン（*m/z*）						定量下限値[c] (ng)
			プリカーサー[d]	プロダクト[b]					
275	L－グルタミン酸	138-15-8	+148	84	130	102			3000
277	グルタル酸ジメチル	1119-40-0	+161	129	101	59			800
			+161	101	129	59			
278	2－クロロアセタミド	79-07-2	N/A						
281	クロロベンゼン	108-90-7	N/A						
283	4－クロロ－3－メチルフェノール	59-50-7	-141	105	77	63			90
290	酢酸2－（2－エトキシエトキシ）エチル	112-15-2	+177	43					5
			+177	87	117	73			
			+194	87					
298	酢酸2－（2－ブトキシエトキシ）エチル	124-17-4	+205	87	89	57			2
			+222	87	43				
309	シアヌル酸トリアリル	101-37-1	+250	81	170	*79*			0.07
313	2－シアノ－3，3－ジフェニルアクリル酸エチル	5232-99-5	+278	232	250	204	*105*		20
			+295	232	250				
315	2，4－ジアミノ－6－ヒドロキシピリミジン	56-06-4	*-125*	*83*					30
			+127	60	68	85			
			+127	68	85	60	*30*		
			+127	85					
318	ジ亜リン酸ジステアリルペンタエリスリチル	3806-34-6	N/A						
329	N，N－ジエチル－アニリン	91-66-7	+150	106	122	121	*77*		2000
334	ジエチレングリコールのモノエチルエーテル	111-90-0	+135	73	*117*	89	*45*		100
			+152	73	89				
335	ジエチレングリコールのモノフェニルエーテル	104-68-7	+183	89	121	77			80
			+183	121	89	77			
			+200	121	89				
336	ジエチレングリコールのモノブチルエーテル	112-34-5	+163	107	89	57			80
			+180	107	89				
344	4，4'－シクロヘキシリデンビス（2－シクロヘキシルフェノール）	4221-68-5	-431	255	387	*361*			30
			-477	431					
			+433	*350*	*308*				
			+450	257	189	*175*			
347	2，4－ジクロロ－6－（4－モルホリニル）－1，3，5－トリアジン及びN，N'－ビス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジニル）－ヘキサメチレンジアミンを主な構成成分とする重合体	82451-48-7	+448	58	141	140			30
357	N，N'－ジフェニル－エチレンジアミン	150-61-8	+213	120	*118*	77	*51*		4
368	2，5－ジ－tert－ブチルヒドロキノン	88-58-4	-221	220	205	164			40000
371	ジ－tert－ブチルペルオキシド	110-05-4	N/A						

別添３　食品用器具・容器包装のポジティブリスト収載物質の分析情報（続き）

通し番号[a]	化合物名（和名）	CAS No.	検出イオン（*m/z*）						定量下限値[c] (ng)
			プリカーサー[d]	プロダクト[b]					
373a	ジプロピレングリコール	110-98-5	+135	59	117	77			100
			+152	59	117				
373b	ジプロピレングリコール（構造異性体混合物）	25265-71-8	+135	59	117	77	*31*		30
			+152	59	117				
382	エルカミド	112-84-5	+338	69	57	55			200
			+338	321	303	111			
387	ステアリン酸のリチウム塩	4485-12-5	-283	*251*	*267*				1000
			-283	283	*265*				
			+283	*283*	*265*				
390	オクタノール	111-87-5	N/A						
	デカノール	112-30-1	N/A						
	ドデカノール	112-53-8	N/A						
	トリデカノール	112-70-9	N/A						
	テトラデカノール	112-72-1	N/A						
	ステアリルアルコール	112-92-5	N/A						
	トリデカノール（構造異性体混合物）	26248-42-0	N/A						
	セチルアルコール	36653-82-4	N/A						
392	N，N－ジメチル－アニリン	121-69-7	+122	107	106	77			50
393	N，N－ジメチル－６－アミノウラシル	6642-31-5	*-154*	*40*	*97*				2
			+156	42	57				
			+156	57	82	42			
			+156	82	99	57			
			+156	99	*89*	82			
399	N，N－ジメチル－シクロヘキシルアミン	98-94-2	+128	55	83	*53*	46		4000
401	ジメチルシロキサン重合体（環状６量体）	540-97-6	+445	73	341	147			10
			+462	341	429	341			
405	２，５－ジメチル－２，５－ビス（tert－ブチルペルオキシ）ヘキサン	78-63-7	+308	73	201	95			6000
			+308	201	162	111			
407	N，N－ジメチル－１，３－プロパンジアミン	109-55-7	+103	86	58	*30*			100
411	酒石酸	87-69-4	-149	87	103	73			1000
448	セバシン酸ジ（２－エチルヘキシル）	122-62-3	+427	185	315	*185*	*71*	*57*	10
456	ソルビン酸	110-44-1	+113	95	67	*57*			40
465	３，３'－チオジプロピオン酸ジアルキル	123-28-4	+515	143	329	55			0.3
			+532	143	329	*115*	55		
			+533	515	329	143			
468	１，10－デカンジカルボン酸	693-23-2	+229	211	167	165			10
			+248	213	*231*				

別添３　食品用器具・容器包装のポジティブリスト収載物質の分析情報（続き）

通し番号[a]	化合物名（和名）	CAS No.	検出イオン（*m/z*）						定量下限値[c] (ng)
			プリカーサー[d]	プロダクト[b]					
477	テトラヒドロフラン	109-99-9	N/A						
483	N，N，N'，N'－テトラメチル－チウラムジスルフィド	137-26-8	+241	88	*196*	120	*73*	*44*	0.05
487	4－（1，1，3，3－テトラメチルブチル）フェノール	140-66-9	+205	134	133	117			
490	テレフタル酸ビス（2－エチルヘキシル）	6422-86-2	+391	167	279	*71*			0.4
			+391	279	167	*149*			
			+391	*359*	*327*				
			+408	279	167				
501	トリエタノールアミン	102-71-6	+150	132	88	70			30
			+150	70	132	88			
503	トリエチルアミン	121-44-8	+102	58	74	46			600
			+102	74	58	72			
520	1，1，3－トリス（4－ヒドロキシ－5－tert－ブチル－2－メチルフェニル）ブタン	1843-03-4	-543	337	338	281			2
			-543	338	281				
			+562	191	381	135			
528	トリプロピレングリコール	24800-44-0	+193	59	*161*	117	*57*	*31*	6
529	トリプロピレングリコールのモノメチルエーテル	25498-49-1	+207	73	*175*	131	45		0.9
532	N，N，N－トリメチル－ベンジルアンモニウムの塩化物	56-93-9	+150	91	65	58			0.4
			+186						
540	トリメリット酸トリアルキル	3319-31-1	+547	193	305	*113*			0.5
			+547	305	323	193			
552	β－ナフトール	135-19-3	-143	115					300
			+143	*115*					
563	1－パルミチルピリジニウムの塩化物	123-03-5	+304	80	*71*	57	43	*41*	8
569	2，4－ビス（オクチルチオ）－6－（4－ヒドロキシ－3，5－ジ－tert－ブチルアニリノ）－1，3，5－トリアジン	991-84-4	-587	58	*474*				4
			+589	250	533	289			
			+589	289	*306*	250	*233*		
			+589	*477*	533				
571	N，N'－ビス（サリチリデン）－1，2－プロパンジアミン	94-91-7	*-281*	*120*					40
			+283	145	162	107			
572	N，N'－ビス（2，6－ジイソプロピルフェニル）－カルボジイミド	2162-74-5	+363	186	170	146			0.05
578	4，4'－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン	10081-67-1	+406	196	*391*	119	91		0.04
587	N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－脂肪酸アミド	120-40-1	+288	*105*	88				0.2
			+288	106	277	227	88	*70*	
589	ビス［3－（4－ヒドロキシ－3，5－ジ－tert－ブチルフェニル）プロピオン酸］チオジエチレン	41484-35-9	-641	423	*381*	*277*	*83*		4
			-642	423					
			+660	249	309	193			
			+660	309	249	193			
592	ビス（2－ヒドロキシプロピル）アミン	110-97-4	+134	98	116	41			2

別添３　食品用器具・容器包装のポジティブリスト収載物質の分析情報（続き）

通し番号[a]	化合物名（和名）	CAS No.	検出イオン（*m/z*）						定量下限値[c] (ng)
			プリカーサー[d]	プロダクト[b]					
593	2，2－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸	4767-03-7	-133	85	103	*71*	*41*		2
			+133	*85*	*103*				
614	2－（2'－ヒドロキシ－3'，5'－ジ－tert－ブチルフェニル）－5－クロロベンゾトリアゾール	3864-99-1	+358	57	302				3
			+358	302	246	*154*	57		
622	12－ヒドロキシステアリン酸	106-14-9	-299	113					30
			-299	253					
			-299	281	253	169	113		
			+283	*71*	*57*				
			+318	283	*121*				
629	3－（4－ヒドロキシ－3－tert－ブチル－5－メチルフェニル）プロピオン酸及び トリエチレングリコールからなるジエステル	36443-68-2	-585	367	409	*233*			0.7
			-585	409	367				
			+604	177	263	207			
634	4－ヒドロキシメチル－2，6－ジ－tert－ブチルフェノール	88-26-6	-235	160	217				5
			-235	217	160	*145*			
			-236	*219*	*161*	*146*			
			+219	*203*	*105*				
			+236	*218*	*161*	*146*			
637	ヒドロキノン	123-31-9	+111	*69*					-
			+111	*55*					
638	ビニルトリメトキシシラン	2768-2-7	*-147*	*62*					-
			+149	*149*					
661	フタル酸エチルエトキシカルボニルメチル	84-72-0	+281	149	177				0.2
			+281	177	*235*	149			
			+298	149	281	177			
			+298	177					
663	フタル酸ジイソブチル	84-69-5	+279	57					1
			+279	149	205	*121*	57		
672	フタル酸ビス（2－ブトキシエチル）	117-83-9	+367	101	57				0.1
			+367	249	101	57	45		
			+384	101	249	45			
686	N－ブチル－カルバミン酸3－ヨード－2－プロピニル	55406-53-6	+282	57	165	*100*			30
			+282	165	57	*41*			
689	tert－ブチルヒドロペルオキシド	75-91-2	*-89*	*89*					10000
			+91	*55*					
690	N－ブチル－ベンゼンスルホン酸アミド	3622-84-2	*-212*	*65*					20
			+214	77	158	141			
			+214	158	141	77			

別添３　食品用器具・容器包装のポジティブリスト収載物質の分析情報（続き）

通し番号[a]	化合物名（和名）	CAS No.	検出イオン（*m/z*）						定量下限値[c]（ng）
			プリカーサー[d]	プロダクト[b]					
704	プロピレングリコール単独重合体	25322-69-4	*+367*	117	175	59			2
			+384	59	175	117			
			+442	59	175	117			
			+442	*425*	117	59			
			+500	59	175	117			
			+501	*484*					
713	ヘキサメチレンジイソシアネート	822-06-0	+169	126	*98*	*83*	55		0.3
715	N，N'−ヘキサメチレン−ビス［3−（4−ヒドロキシ−3，5−ジ−tert−ブチルフェニル）プロピオン酸アミド］	23128-74-7	+637	100	525	321			0.07
			+637	321	*582*	525			
			+637	525					
			+638	100	321				
			+638	*581*	525	321			
744	マレイン酸	110-16-7	-115	71	*27*				50
			-115	115	71				
			+115	*71*					
747	マレイン酸ジブチル	105-76-0	+229	99	117	57			0.5
750	マレイン酸ビス（2−エチルヘキシル）	142-16-5	+341	117	*229*	99			8
			+358	341	117	99			
			+363	*251*	*139*	*23*			
752	無水コハク酸	108-30-5	-99	55					500
			-117	*73*	99				
			+101	73	55	*43*			
756	無水フタル酸	85-44-9	*-165*	*121*	*77*				1000
			+149	65	*121*	93			
762	メタクリル酸3−（トリメトキシシリル）プロピル	2530-85-0	+249	*131*	*177*	*121*			7
			+249	175	217	*69*			
			+249	217					
			+266	217					
766	2−メチルオキシラン	75-56-9	N/A						

令和７年度の分析対象化合物

[a]：令和８年３月時点での通し番号
[b]：下線は定量イオン、斜体は検出されない可能性があるイオン
[c]：定量下限値は標準溶液を注入した時の S/N=10 に相当する値であり、各メーカーが報告した値の中で最も高い値を示した。
[d]：数値に併記した＋はポジティブイオンモードで測定されたことを示し、−はネガティブイオンモードで測定されたことを示した。

研究成果の刊行に関する一覧表

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
片岡洋平、六鹿元雄、阿部裕、近藤翠、四柳道代、佐藤恭子、杉本直樹	ポリカーボネート製器具・容器包装の材質試験におけるアミン類試験法の改良	食品衛生学雑誌	66巻第6号	132-136	2025
若山貴成、權田結乃、藪谷充孝、山口未来、阿部裕、六鹿元雄	市販ゴム製手袋の溶出規格適合性に関する実態調査	食品衛生学雑誌	67巻2号	79-89	2026
藤原恒司、近藤翠、岸　映里、水口（深瀬）智晴、尾崎麻子、片岡洋平、杉本直樹、六鹿元雄	市販の紙および竹製ストローからの金属類の溶出	食品衛生学雑誌	受理		
櫻木大志、藪谷充孝、阿部裕、六鹿元雄	市販ポリ塩化ビニル製手袋の食品衛生法への適合性に関する実態調査	食品衛生学雑誌	受理		
片岡洋平、六鹿元雄、阿部裕、近藤翠、佐藤恭子、杉本直樹	ポリカーボネート製器具・容器包装の材質試験におけるジフェニルカーボネートおよびビスフェノールA試験法の改良	食品衛生学雑誌	受理		
尾崎麻子、水口（深瀬）智晴、岸 映里、浅川大地、片岡洋平、阿部 裕、六鹿元雄	ポリプロピレン製器具・容器包装に含有される意図的添加物質および非意図的添加物質（NIAS）の網羅的分析	日本食品化学学会誌	投稿中		

令和８年３月３０日

消費者庁長官　殿

機関名　国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長　職　名　所長

氏　名　齋藤　嘉朗

次の職員の令和７年度食品衛生基準科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　食品安全科学研究事業

２．研究課題名　食品用器具・容器包装等の食品衛生に係る安全性確保の推進に資する研究

３．研究者名　（所属部署・職名）食品添加物部・第二室長

（氏名・フリガナ）阿部　裕・アベ　ユタカ

４．倫理審査の状況

	該当性の有無	左記で該当がある場合のみ記入（※1）		
	有　無	審査済み	審査した機関	未審査（※2）
人を対象とする生命科学・医学系研究に関する倫理指針（※3）	□　■	□		□
その他、該当する倫理指針があれば記入すること（指針の名称：　　）	□　■	□		□

（※1）当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。

（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．食品安全分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 ■　未受講 □

６．利益相反の管理

当研究機関におけるＣＯＩの管理に関する規定の策定	有 ■　無 □（無の場合はその理由：　　）
当研究機関におけるＣＯＩ委員会設置の有無	有 ■　無 □（無の場合は委託先機関：　　）
当研究に係るＣＯＩについての報告・審査の有無	有 ■　無 □（無の場合はその理由：　　）
当研究に係るＣＯＩについての指導・管理の有無	有 □　無 ■（有の場合はその内容：　　）

（留意事項）　・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和８年３月３０日

消費者庁長官　殿

機関名　国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長　職　名　所長

氏　名　齋藤　嘉朗

次の職員の令和７年度食品衛生基準科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　食品安全科学研究事業

２．研究課題名　食品用器具・容器包装等の食品衛生に係る安全性確保の推進に資する研究

３．研究者名　（所属部署・職名）食品添加物部・研究員

（氏名・フリガナ）藤原　恒司・フジハラ　コウジ

４．倫理審査の状況

	該当性の有無	左記で該当がある場合のみ記入（※1）		
	有　無	審査済み	審査した機関	未審査（※2）
人を対象とする生命科学・医学系研究に関する倫理指針（※3）	□　■	□		□
その他、該当する倫理指針があれば記入すること（指針の名称：　　）	□　■	□		□

（※1）当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。

（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．食品安全分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 ■　未受講 □

６．利益相反の管理

当研究機関におけるＣＯＩの管理に関する規定の策定	有 ■　無 □（無の場合はその理由：　　）
当研究機関におけるＣＯＩ委員会設置の有無	有 ■　無 □（無の場合は委託先機関：　　）
当研究に係るＣＯＩについての報告・審査の有無	有 ■　無 □（無の場合はその理由：　　）
当研究に係るＣＯＩについての指導・管理の有無	有 □　無 ■（有の場合はその内容：　　）

（留意事項）　・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。