

を含め広い範囲で88%以上の回収率が得られた。

以上のことから、固相抽出法2ではキレート樹脂充てん量が500 mgと多いキレートカラムを使用し、試料溶解液は(2)と同様にpH 3.5に調整することとした。

(4) pH 調整用アルカリ溶液

キレートカラムに負荷する際の試料溶解液のpHは3.5が最適であったことから、NaOH溶液と酢酸アンモニウム溶液を用いて、pH調整用のアルカリ溶液を検討した。

強アルカリ性のNaOH溶液では少量の添加でpHが大きく変動してしまい、微妙な調整がやや困難であった。pH 3.5であれば弱アルカリ性の酢酸アンモニウム溶液のみで調整でき、しかも酢酸アンモニウムの緩衝作用によりpHの上昇が緩やかで調整が容易であった。

固相抽出法1でpHを3.5に調整するのに必要な液量は、1 mol/Lの酢酸アンモニウム溶液で約8 mL程度と適量であった。固相抽出法2ではその10倍量が必要となるため、5 mol/L酢酸アンモニウム溶液を15 mL加えた後、1 mol/L酢酸アンモニウム溶液でpH 3.5に調整することとした。

③溶解時間

試料溶解液を調製する際、Cdを完全に溶解するため一晩放置したが、試験に要する時間はできるだけ短いほうが望ましい。そこで、この放置時間の短縮を検討した。放置時間1、3、6時間60℃及び16時間室温で放置、直ちに試料溶解液及び試験溶液を調製し、Cd及びPbの回収率を確認した(表5)。

その結果、Pbは放置時間が3時間以上であれば回収率がほぼ一定となり90%以上の回収率が得られた。しかし、Cdは放置時間が長くなるとともに回収率も増加し、60℃で6時間放置するよりも室温一晩の方が回収率が良好であった。そこで、十分な回収を得るためには一晩以上の放置が必要と考えられた。

表5 試料溶解液の放置条件による回収率

放置時間及び温度	回収率 (%)	
	Cd	Pb
1 時間、60℃	68	83
3 時間、60℃	77	92
6 時間、60℃	80	91
16 時間、室温	86	90

数値は3試行の平均値(%)±SD

3) シリコンゴムのCd及びPb試験法

以上の検討結果をもとにアルカリ溶融法によるシリコンゴムのCd及びPb試験法を確立した。そのフローチャートを図1に示した。

4) 添加回収試験

①ほ乳器具以外

試料(チョコレート型-1)0.5 gにCd及びPb標準原液50 µL(100 µg/g相当)を添加し、回収試験を行った。試験溶液の調製には図1の固相抽出法1を用い、ICP法及びAAS法で定量した。その結果を表6に示した。

いずれの測定法でもCd、Pbともに80%以上の良好な回収率が得られた。ICP及びAAS法における定量限界はCdで2 µg/g、Pbで20 µg/gとフッ化水素法に比べて10倍高いが、Cdは規格値の1/50、Pbは1/5まで定量可能であった。

表6 添加回収試験(ほ乳器具以外の製品)

測定法	回収率 (%)	
	Cd	Pb
ICP法	83 ± 4	88 ± 3
AAS法	88 ± 2	83 ± 2

数値は3試行の平均値(%)±SD

試料 (0.5 g)

白金またはニッケル製のつぼに入れ、NaOH 5 g 及び H₃BO₃ 2 g を加えかき混ぜる
ガスバーナーで試料が完全に溶解するまで緩やかに加熱
室温まで放冷後、熱水 75 mL 中に入るつぼごと浸す
適宜加温及び振とうしながらつぼ内の固形物を溶解
るつぼを 5 mL 程度の水で洗浄しながら取り除く

試料分解液

硝酸 15 mL

ドラフト内でかくはんしながら試料分解液を少量ずつ注ぎ入れる
1、3 または 6 時間 60°C、または一晩室温で放置後、水で 100 mL に定容

試料溶解液

固相抽出法 1

試料溶解液 (10 mL)

水 15 mL を加える
1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液で pH 3.5 に調整
イミノ二酢酸キレート樹脂ミニカラム (250 mg) に負荷
(コンディショニング: MeOH 5 mL、4 mol/L 硝酸 5 mL、水 10 mL)
1 mol/L 酢酸アンモニウム 10 mL 及び水 10 mL で洗浄
4 mol/L 硝酸 2.5 mL 及び水 5 mL で溶離

溶離液

水で 10 mL に定容

試験溶液 (ほ乳器具: GFAA で測定、ほ乳器具以外: ICP 及び AAS で測定)

固相抽出法 2

試料溶解液 (100 mL)

5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 15 mL を添加
1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液で pH 3.5 に調整
イミノ二酢酸キレート樹脂ミニカラム (500 mg) に負荷
(コンディショニング: MeOH 5 mL、4 mol/L 硝酸 5 mL、水 10 mL)
1 mol/L 酢酸アンモニウム 10 mL 及び水 10 mL で洗浄
4 mol/L 硝酸 2.5 mL 及び水 5 mL で溶離

溶離液

水で 10 mL に定容

試験溶液 (ICP 及び AAS で測定)

図 1 アルカリ熔融法によるシリコンゴムの Cd 及び Pb 試験のフローチャート

②ほ乳器具

試料(ほ乳用乳首-1) 0.5 gにCd及びPb標準原液を5 µL (10 µg/g相当)添加し、固相抽出法2を用い回収試験を行った(表7)。

ほ乳器具においてもCd、Pbともに80%以上の良好な回収率が得られた。定量限界はCdで0.2 µg/g、Pbで2 µg/gであり、Cdは規格値の1/50、Pbは1/5まで定量可能であった。

表7 添加回収試験(ほ乳器具)

測定法	回収率 (%)	
	Cd	Pb
ICP法	80 ± 7	80 ± 9
AAS法	84 ± 9	94 ± 4

数値は3試行の平均値(%)±SD

5) GFAA法による定量

前述のようにICP及びAAS法における定量限界は、固相抽出法1の場合はCdで2 µg/g、Pbで20 µg/g、固相抽出法2の場合はCdで0.2 µg/g、Pbで2 µg/gである。そのため、ほ乳器具以外は固相抽出法1、ほ乳器具は固相抽出法2を用いることにより、Cdは規格値の1/50、Pbは1/5まで定量可能であった。

一方、GFAA法はICPやAAS法よりもCdで2倍、Pbで約100倍高感度であり、固相抽出法1を用いても定量限界はCdで1 µg/g、Pbで0.2 µg/gであった。

そのため、GFAA法で定量するならば、ほ乳器具でも固相抽出法1を用いてCd及びPbの規格値の1/10及び1/50まで、固相抽出法2を用いると1/100及び1/500まで定量可能

である。

6) 本法の実用性

本法は有害なフッ化水素酸を使用せずに二酸化ケイ素を溶解することが可能であり、また硫酸で灰化する必要がないため、試料を短時間で容易に分解することができる。しかも、添加回収率は80%以上と良好である。一方、Na除去に用いるキレートカラムがやや高価であるという欠点がある。また、熔融後の試料中のCdを酸に溶解させるため一晩放置することから試験時間としてはフッ化水素酸と同程度となる。

5. 市販製品の測定

シリコンゴム製ほ乳用乳首2検体及びほ乳器具以外のシリコンゴム製器具11製品20検体について、アルカリ熔融法を用いて試験溶液を調製しICP法によりCd及びPb含有量を測定した(表8)。

ほ乳用乳首はシリコンゴムと表示された2検体を用いたが、Cd及びPbはいずれからも検出されなかった。

ほ乳器具以外の器具では、表8に示すように材質表示が様々であったが、いずれもゴム弾性を有するためシリコンゴムと判断した。Cd及びPbは顔料として使用されることがあることから、ヘラは色違いの製品、おかずカップ1~3は同一パッケージ内の色の異なる個体を別の検体として試験した。しかし、Cd及びPbはいずれの検体からも検出されなかった。

表 8 市販製品中の Cd 及び Pb 含有量

試料	材質表示	製造国	色	含有量 (µg/g)	
				Cd	Pb
ほ乳用乳首-1	合成ゴム (シリコーンゴム)	タイ	透明	<0.2	<2
ほ乳用乳首-2	合成ゴム (シリコーンゴム)	日本	透明	<0.2	<2
ヘラ	シリコン樹脂	中国	赤・緑 黄・ピンク	すべて <2	すべて <20
おかずカップ-1	シリコン樹脂	中国	黄緑・ピンク 青・オレンジ	すべて <2	すべて <20
おかずカップ-2	シリコーン樹脂	中国	黄緑 オレンジ	すべて <2	すべて <20
おかずカップ-3	シリコーン樹脂	中国	黄緑・緑 オレンジ	すべて <2	すべて <20
おかずカップ-4	シリコン	中国	黄緑	<2	<20
チョコレート型-1	シリコーンゴム	中国	赤	<2	<20
チョコレート型-2	シリコーン樹脂	中国	オレンジ	<2	<20
ターナー	シリコーンゴム	中国	灰色	<2	<20
製氷皿	シリコン樹脂	中国	ピンク	<2	<20
ボウル-1	シリコーンゴム	中国	オレンジ	<2	<20
ボウル-2	シリコンゴム	中国	緑	<2	<20

D. 結論

最近、電子レンジやオーブンで使用する各種シリコーンゴム製調理器具が流行となり多数販売されている。

それらの製品では「シリコーンゴム」、「シリコンゴム」、「シリコーン樹脂」、「シリコン樹脂」などの様々な材質表示がなされているが、現在市販されている器具の材質は大部分がシリコーンゴムである。「シリコーン樹脂」という材質表記は合成樹脂と誤認させる原因となるため、食品用器具・容器包装については「シリコーンゴム」に統一することが望まれる。

また、現行のゴム製器具及び容器包装の材質試験の Cd 及び Pb の試験法は、シリコーンゴム製品では回収率が悪いため試験結果が信頼できず GLP にも対応できない。そこで、フッ化水素法及びアルカリ熔融法を用いたシリ

コーンゴム中の Cd 及び Pb 試験法を検討した。

フッ化水素法は通常の Cd 及び Pb の材質試験法に操作をひとつ加えるだけであり、簡便で多数の検体を同時に試験でき、回収率も 82～107%と良好であった。また、試験溶液の濃度は現行法と同じとなるため、現行の標準溶液がそのまま使用できるという利点もある。一方、極めて有害で腐食性の強いフッ化水素酸を使用するため、専用の設備、試験者の熟練や安全対策などが必要である。

一方、アルカリ熔融法も同様に簡便で分析精度にも優れる。しかも、フッ化水素酸のような有害試薬を使用しない。回収率は 80～94%であり、定量限界は Cd で 2 µg/g (ほ乳器具は 0.2 µg/g)、Pb で 20 µg/g (ほ乳器具は 2 µg/g) とフッ化水素法と比べて 10 倍高いが、Cd は規格値の 1/50、Pb は 1/5 まで定量可能であった。さらに Pb については測定法とし

てGFAA法を用いることでCd及びPbの規格値の1/10及び1/50まで定量可能であった。

両者は同等の分析精度を持つ試験法であるが、耐腐食性のドラフトをもち、安全対策を十分にとるならばフッ化水素法も使用可能であるが、有害な試薬を使用しないアルカリ熔融法はどこの試験機関でも実施することができる。

E. 参考文献

- 1) 丸山嘉蔵、New Food Industry、**34**、17-20、(1992)
- 2) 日本ゴム協会、ゴム用語辞典 (1997)
- 3) JIS T9010、ゴム製品の生物学的安全性に関する試験方法 (1999)
- 4) Mori H、Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using potassium hydroxide、J Materials Science、**38**、3461-3468 (2003)
- 5) 森英嗣、水酸化ナトリウムを用いたアルカリ融解による廃棄着色ガラスからの二酸化ケイ素の回収、J Ceramic Society of Japan、**111**、376-381、(2003)
- 6) 秋山耕一ら、誘導結合プラズマ発光分析法によるケイ素定量のための植物試料溶解法、分析化学、**53**、1229-1232、(2004)
- 7) 渡辺光義ら、アルカリ熔融/凝集重量法によるケイ酸塩試料中の二酸化ケイ素の高精度定量、分析化学、**57**、31-34、(2008)
- 8) 日本工業規格、JIS M 8314 二酸化チタン鉱石中の二酸化けい素定量方法 (1997)
- 9) 古庄義明ら、無機分析のための固相抽出分

離剤とその応用、分析化学、**57**、969-989 (2008)

- 10) 山崎美香ら、イミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂を用いた環境水中の微量金属元素分析、三重保環研年報、**11**、108-116 (2009)

F. 健康危害情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
 - 1) 六鹿元雄、山口未来、平原嘉親、河村葉子：ゴム製器具・容器包装の蒸発残留物試験、第47回全国衛生化学技術協議会年会 (2010.11)
 - 2) 六鹿元雄：食品用器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質の分析法の開発、170回ゴム技術シンポジウム (2011.2)
 - 3) 六鹿元雄、河村葉子：シリコーンゴム製品のカドミウム及び鉛試験法、日本食品化学学会第17回学術大会 (2011.5)

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者 阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者 林 卓治 (財)日本文化用品安全試験所

研究要旨

近年、世界規模で乳幼児用玩具の安全性の見直しが行われ、各国や地域の玩具規制の改定が相次いでいる。各国でフタル酸エステルや鉛の規制が強化され、さらに、2009年7月には、欧州連合（EU）の玩具安全指令（Council Directive 88/378/EEC）が全面改正され、「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」が施行された。この改定玩具指令では、①CMR物質（発ガン性・催奇性・生殖毒性を有する物質）及び②アレルギー性のある香料の規制の導入、③有害元素の現行8元素から17元素（19品目）への拡大など、多数の化学物質が規制対象となった。また、有害元素については耐容一日摂取量に基づく基準値が設定された。

そこで本年度は、そのうち有害17元素の溶出について市場流通玩具を調査した。「液状または粘着性の玩具」のうちゲル状おもちゃからアルミニウム及びホウ素が最大3,230 µg/g 及び3,380 µg/g 溶出し、EUの基準値を超えるものが見られた。これらはホウ砂、着色用顔料、ミョウバンなどに由来するものと推測された。また、「乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具」では、コムギ粘土1製品からアルミニウム、ホウ素及び亜鉛が1,340、890 及び1,490 µg/g、「剥がれおとせるまたは固体状玩具」のメッキ、ダイキャスト、磁石などでは、アルミニウム7,920 µg/g、亜鉛で23,000 µg/g という最大溶出量が認められた。しかし、これらはいずれもEUの基準値以下であった。また、それ以外の元素で少量検出されたものもあるが、いずれもEU基準値と十分なマージンがあり安全性に懸念はないと考えられた。

一方、各国でフタル酸エステルの規制が強化され、我が国でも2010年にフタル酸エステル6種類が規制対象となり、玩具の材質も範囲が拡大された。そのため、試験件数が増加することが予想された。そこで、前処理の必要がなく瞬時にマススペクトルを得ることが出来るDART-TOF/MSによるフタル酸エステルの簡易スクリーニングを試みた。市販の指定玩具46検体及びその他の玩具55検体のDART-TOF/MSのイオンピークを検討したところ、前者では61%、後者では87%が6種のフタル酸エステル含有の可能性があると選抜された。そこで、これらの試料をGC/MSで確認したところ、指定玩具ではいずれのフタル酸エステルも含有していなかった。ただし、指定外玩具では28検体においていずれかのフタル酸エステルが0.1%以上検出された。一方、フタル酸エステルを含有しないと判断された25検体からはいずれのフタル酸エステルも検出されなかった。このように0.1%以上フタル酸エステルを含有する可能性のある試料のスクリーニングは正しく行

われたが、フタル酸エステルを含有していないにもかかわらず選抜される試料も多かった。この原因は、フタル酸エステルの代替として汎用されるようになったテレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が、フタル酸ジブチルやフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)と同じマスイオンを持つことにあった。

玩具中のフタル酸エステルのスクリーニングに DART-TOF/MS を用いると、GC/MS 測定を行う試料を減らすことができるがその効果は限定的であり、DART イオン化装置をすでに保有している機関ではスクリーニング法として有用であるが、新たな購入は必ずしも得策ではないと思われた。

研究協力者

津田 博、伊藤 洋、半田啓明、平塚智久、
小宮山真稔、矢沢 昇、志賀雅人、山口
隆司、中田 誠、小林竜也：

(社)日本玩具協会

渡辺一成、布施智史：

(財)化学技術戦略推進機構

菌部博則、相川 泰：

(財)日本文化用品安全試験所

植田新二：(財)化学物質評価研究機構

平原嘉親、六鹿元雄：

国立医薬品食品衛生研究所

(DNOP) が追加され、規制対象物質も拡大された。

一方、欧州連合 (EU) では 1999 年にフタル酸エステル 6 種類の暫定規制を導入し、2005 年には正式な規制に改められた。さらに、2009 年 7 月には、EU の玩具安全指令 (Council Directive 88/378/EEC) が全面改定され、

「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」として施行された。

また、米国でも 2008 年に消費者製品安全改善法 (CPSIA) において、フタル酸エステル 6 種類及び鉛の規制が定められた。

そのうち EU の改定玩具指令については、昨年度の厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究」(研究代表者 河村葉子)¹⁾ においてその内容を調査した。改定玩具指令では制度そのものが大幅に変更され、特に化学物質の規制が大幅に強化された。規制対象物質として、発ガン性、催奇形性、生殖毒性を有する物質 (CMR 物質) 及びアレルギー性のある香料が導入され、有害元素規制が 8 元素から 17 元素 (Cr は 3 価と 6 価を区分し、有機スズ化合物も含むため 19 項目) に拡大されるなど、規制化学物質の総数は数千物質にのぼる。しかし、玩具におけるそれらの化学物質の使用の有無、残存または溶出に関する調査などの情報は極めて少ない。

我が国の乳幼児が玩具を通じてそれらの化

A. 研究目的

近年、世界規模で乳幼児用玩具の安全性の見直しが行われ、各国や地域の玩具規制の改定が相次いでいる。

我が国では、乳幼児用玩具の規格基準は、食品衛生法に基づき厚生労働省告示第 370 号 (昭和 34 年)「食品、添加物等の規格基準」の「第 4 おもちゃ」に定められている。長い間大きな改正が行われなかったが、2002 年にはポリ塩化ビニル (PVC) 製玩具のフタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (DEHP) 及びフタル酸ジイソノニル (DINP)、2008 年には塗膜や金属製アクセサリ玩具の鉛等の規制が導入され、指定玩具の範囲も見直された。さらに 2010 年 9 月にはフタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ベンジルブチル (BBP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP)、フタル酸ジ-*n*-オクチル

学物質に暴露される可能性があるのか、また我が国でも規制を行う必要があるのか判断するために、日本国内で流通する玩具について、これらの化学物質の実態を調査することが重要と考えられた。そこで、今年度は、そのうち有害元素規制の対象である 17 元素について、改定指令で定める玩具形態に対応した玩具における溶出量を調査することとした。

改定指令で定める玩具形態とは、乳幼児の経口暴露の可能性を勘案して分類されたもので、「乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具」、「液状のまたは粘着性の玩具」、「剥がれおとせるまたは固体状の玩具」の 3 種類に分類される。また試験方法については、欧州委員会ホームページに掲載されたオランダ国立公衆健康環境研究所 (RIVM) 推奨の EN71-3²⁾ に準じた溶出試験を行い、17 元素の分析は ICP-AES 及び ICP-MS を併用した。

一方、2010 年 9 月に改正された我が国のフタル酸エステルの規制拡大にともない、玩具のフタル酸エステル試験の依頼が急増することが予想された。規格におけるフタル酸エステルの試験法は、抽出法により試験溶液を調製し、GC-FID または GC/MS により測定を行うが、操作に時間がかかり、また測定装置が汚染されるという問題点がある。

近年開発された Direct Analysis in Real Time (DART)-TOF/MS を用いると、試験溶液の調製なしに試料の細片から瞬時にマススペクトルが得られることから、玩具中の可塑剤のスクリーニングに適している³⁾。そこで今回、本法を用いて市販 PVC 製玩具についてスクリーニング試験を行い、その有用性を検証した。

今年度は上記 2 課題 (I. 欧州改定指令規制元素の国内流通玩具からの溶出調査、及び II. DART-TOF/MS によるポリ塩化ビニル製玩具中のフタル酸エステルのスクリーニン

グ) について報告する。

B. 研究方法

I. 欧州改定指令規制元素の国内流通玩具からの溶出調査

1. 試料

EU 改定指令の分類に対応した「乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具」8 種 13 検体 (粘土類)、「液状または粘着性の玩具」14 種 20 検体 (ゲル状おもちゃ、シャボン玉液、化粧水)、「剥がれおとせるまたは固体状の玩具」、10 種 16 検体 (金属メッキ、ダイキャスト、磁石など) を、都内玩具店で購入または研究協力者から提供を受けた (表 1)。

なおゲル状おもちゃとは、半固形の物体で、手にべとつかない程度の適度な粘性と冷たく湿った触感があり、主に触って遊ぶおもちゃである。

2. 試薬

塩酸：原子吸光用 関東化学 (株) 製

原子吸光分析用アルミニウム (Al)、アンチモン (Sb)、ヒ素 (As)、バリウム (Ba)、ホウ素 (B)、カドミウム (Cd)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、鉛 (Pb)、マンガン (Mn)、水銀 (Hg)、ニッケル (Ni)、セレン (Se)、ストロンチウム (Sr)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)：各 1,000 mg/L、関東化学 (株) 製、試験溶液と同じ溶出溶媒により希釈した。

水：Elix 純水製造装置 MiliQ (Millipore 社製) により精製した純水

3. 装置

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES)：Optima 7300 パーキンエルマ社製

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)：7500c Agilent Technologies 社製

表1 試料一覧

性状分類	試料	STマークの有無		備考
		有(申請年)	無	
乾燥した、もろい、 粉状のまたは曲げ やすい玩具	1-1-1 粘土(紫)	05		
	1-1-2 粘土(黄緑)	05		色違い
	1-1-3 粘土(黒)	05		
	1-2-1 こむぎ粘土(白)	07		
	1-2-2 こむぎ粘土(青)	07		色違い
	1-3 あぶら粘土		○	
	1-4 ムース系粘土		○	
	1-5 特殊粘土系	09		
	1-6 ホイップル系		○	
	1-7-1 こむぎ粘土(赤)	06		
	1-7-2 こむぎ粘土(黄)	06		色違い
	1-8-1 紙粘土(茶)		○	
	1-8-2 紙粘土(ベージュ)		○	色違い
	液体または粘着性 の玩具	2-1 ゲル状おもちゃ		○
2-2 ゲル状おもちゃ			○	
2-3 ゲル状おもちゃ			○	
2-4-1 光るゲル状おもちゃ(透明)			○	
2-4-2 光るゲル状おもちゃ(透明)			○	3種混合で作成
2-4-3 光るゲル状おもちゃ(粉含有)			○	
2-5 シャボン		08		
2-6-1 カラーシャボン(赤)			○	
2-6-2 カラーシャボン(青)			○	色違い
2-6-3 カラーシャボン(黄)			○	
2-7 シャボン液			○	
2-8 シャボン		10		
2-9 香つきシャボン			○	
2-10 色つきシャボン		07		
2-11 色つきシャボン液	09			
2-12 シャボン液		○		
2-13 シャボン玉		○		
2-14-1 化粧水		○		
2-14-2 化粧水		○	3種セット品	
2-14-3 化粧水		○		
剥がれおとせるま たは固体状の玩具	3-1 メッキ		○	
	3-2-1 ダイキャストメッキ		○	
	3-2-2 ダイキャストメッキ		○	2種の製品
	3-3 メッキ	06		
	3-4-1 木製・磁石		○	木の部分
	3-4-2 木製・磁石		○	磁石部分
	3-5 フギュア		○	
	3-6 磁石		○	
	3-7-1 ダイキャスト	10		
	3-7-2 ダイキャスト	10		2種の製品
	3-8-1 ダイキャスト	10		塗膜
	3-8-2 ダイキャスト	10		全体
	3-8-3 ダイキャスト	10		塗膜剥離後
	3-8-4 ダイキャスト	10		部品:車輪、金属
3-9 アルミ金属	08		アルミ製容器部	
3-10 磁石	10		磁石部分	

4. 測定条件

1) ICP-AES

周波出力：1.3 kW

プラズマガス (Ar)：15 L/min

補助ガス (Ar)：0.2 L/min

キャリアガス (Ar)：0.7 L/min

観察方向：軸方向

測定元素：アルミニウム、アンチモン、ヒ素、バリウム、ホウ素、カドミウム、クロム、コバルト、銅、鉛、マンガン、水銀、ニッケル、セレン、ストロンチウム、スズ、亜鉛 (表 2)

表2 ICP-AESにおける各元素の測定波長と定量下限

元素	測定波長 (nm)	定量下限 (µg/mL)
Al	396.153	0.1
Sb	206.836	0.1
As	188.979	0.1
Ba	233.527	0.1
B	249.677	0.1
Cd	226.502	0.1
Cr	267.716	0.1
Co	228.616	0.1
Cu	327.393	0.1
Pb	220.353	0.1
Mn	257.610	0.1
Hg	194.168	0.1
Ni	231.604	0.1
Se	196.026	0.1
Sr	460.733	0.1
Sn	189.927	0.1
Zn	206.200	0.1

2) ICP-MS

高周波出力：1.6 Kw

プラズマガス流量：Ar 15 L/min

キャリアガス流量：Ar 0.8 L/min

補助ガス流量：Ar 0.9 L/min

リアクションガス流量：H₂ 4 mL/min、He 4 mL/min

メイクアップガス流量：Ar 0.25 L/min

測定元素：アンチモン、ヒ素、カドミウム、

クロム、コバルト、銅、鉛、マンガン、水銀、ニッケル、セレン、スズ (表 3)

表3 ICP-MSにおける各元素の測定質量数と定量下限

元素	測定質量数 (m/z)	定量下限 (µg/mL)
Sb	121	0.001
As	75	0.001
Cd	111	0.001
Cr	52	0.001
Co	59	0.001
Cu	63	0.001
Pb	208	0.001
Mn	55	0.001
Hg	202	0.001
Ni	60	0.001
Se	78	0.001
Sn	118	0.001

5. 溶出試験

1) 乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具

試料を 100 mg 以上採取し、37±2°Cで、その重量の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸溶液と混合した。1 分間振り混ぜ、混合物の酸性度を確認し、pH を 1.0~1.5 に調整した。37±2°Cで、混合物を連続して、1 時間振り混ぜた後、1 時間放置した。薄膜フィルター (ポアサイズ 0.45 µm) でろ過し、試験溶液とした。

2) 液状または粘着性の玩具

試料を 100 mg 以上採取し、37±2°Cで、その重量の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸溶液を加えた。1 分間振り混ぜたのち pH を 1.0~1.5 に調整した。37±2°Cで、混合物を連続して 1 時間振り混ぜた後、1 時間放置した。薄膜フィルター (ポアサイズ 0.45 µm) でろ過し、試験溶液とした。

3) 剥がれおとせるまたは固体状の玩具

塗膜試料 (フィギュア等のプラスチック素材の場合は、6 mm を超えないように切り取った細片) 100 mg 以上を採取し、37±2°Cで、その重量の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸溶液を

加えた。1 分間振り混ぜたのち pH を 1.0~1.5 に調整した。37±2℃で、混合物を連続して 1 時間振り混ぜた後、1 時間放置した。薄膜フィルター(ポアサイズ 0.45 μm)でろ過し、試験溶液とした。

固体状の試料では、原則、試料を高さ 60 mm、直径 40 mm、容量 50 mL のガラス容器にそのまま入れた。ただし、このガラス容器に収まらない場合は、適宜、試料が収まる大きさのガラス容器を使用した。37±2℃で、その重量の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸溶液を加えた。1 分間振り混ぜたのち pH を 1.0~1.5 に調整した。37±2℃で、混合物を連続して 1 時間振り混ぜた後、1 時間放置した。薄膜フィルター(ポアサイズ 0.45 μm)でろ過し、試験溶液とした。

II. DART-TOF/MS によるポリ塩化ビニル製玩具中のフタル酸エステルスクリーニング

1. 試料

2009 年 7~8 月に東京都内、神奈川県内、茨城県内の乳幼児用品店、スーパーマーケット、百貨店、百元ショップなどで購入した PVC 製指定玩具及びその部品 46 検体、指定外玩具及びその部品 55 検体の合計 101 検体。試料一覧を表 4 に示した。なお指定外玩具としては、対象年齢が 6 歳以上、年齢表記なし、運動遊具である縄跳び、ビーチボールや空気入れ玩具の注入口などが含まれる。

2. 試薬

1) 可塑剤標準品

可塑剤標準品の化学名、略号、CAS 番号、純度及び販売元を表 5 に示した。

2) 標準溶液

標準溶液 (1,000 μg/mL) : 可塑剤標準品 20 mg にアセトンを加えて 20 mL としたもの

3) その他の試薬

アセトン : 残留農薬・PCB 分析用、シグマアルドリッチ社製、ヘキサン : 残留農薬・PCB 試験用、和光純薬工業 (株) 製

3. 装置

DART-TOF/MS : 質量分析計 (AccuTOF JMS-T100) に DART イオン化装置を連結させたもの、日本電子 (株) 製

4. DART-TOF/MS 法

1) DART-TOF/MS 測定条件

①DART

モード : ポジティブイオン、ガス : ヘリウム 1.8~2.5 L/min (200℃)、ニードル電圧 : 3,200 kV、電極 1 : 100 V、電極 2 : 250 V

②TOF/MS

モード : ポジティブイオン、オリフィス 1 電圧 : 15 V (80℃)、オリフィス 2 電圧 : 5 V、リングレンズ電圧 : 5 V、ピーク間電圧 : 500 V、検出器電圧 : 2,200 V、マス範囲 : m/z 120~1,000

2) 測定法

標準溶液及び試料の測定は既報³⁾に従った。標準溶液はガラス棒の先端に溶液を付着させ、また玩具試料は 0.5~1.0 mm 巾の小片としてピンセットでつまみ、DART イオン化装置と TOF/MS 間をほぼ一定の速さで 5 回連続通過させて測定し、最大強度のピークを解析に用いた。DEHP 及び DBP はイオン強度 500 以上、それ以外は 100 以上を検出とした。

5. GC/MS 法

GC/MS 法は既報⁴⁾に従った。また GC/MS における各可塑剤の定量イオン及び定量限界は表 5 に示した。

表4 試料一覧

指定玩具				指定外玩具			
番号	種類	対象年齢	ST*	番号	種類	対象年齢	ST*
1	人形	3歳以上	有	47	人形	15歳以上	無
2	人形	3歳以上	有	48	人形	6歳以上	有
3	人形	3歳以上	有	49	人形	6歳以上	有
4	人形	3歳以上	有	50	人形	7歳以上	無
5	人形	2歳以上	有	51	人形	7歳以上	無
6	人形	3歳以上	有	52	人形	6歳以上	有
7	人形	3歳以上	有	53	人形	6歳以上	有
8	人形	3歳以上	無	54	ボール	6歳以上	無
9	人形	3歳以上	有	55	ボール	6歳以上	無
10	人形	3歳以上	有	56	ボール	6歳以上	無
11	人形	3歳以上	有	57	ボール	7歳以上	無
12	人形	3歳以上	無	58	ボール	7歳以上	無
13	人形	3歳以上	有	59	ボール	6歳以上	無
14	人形	3歳以上	有	60	ボール	7歳以上	無
15	人形	3歳以上	有	61	ボール	7歳以上	無
16	人形	2歳以上	有	62	ボール	7歳以上	無
17	人形	3歳以上	有	63	ボール	7歳以上	無
18	人形	3歳以上	有	64	ボール	6歳以上	無
19	人形	3歳以上	有	65	ボール	6歳以上	無
20	人形	3歳以上	有	66	ボール	6歳以上	無
21	人形	3歳以上	有	67	ボール	記載なし	無
22	人形	3歳以上	無	68	ボール	記載なし	無
23	ボール	3歳以上	有	69	縄跳び	6歳以上	有
24	ボール	3歳以上	有	70	縄跳び	6歳以上	無
25	ボール	3歳以上	有	71	縄跳び	7歳以上	有
26	ボール	3歳以上	有	72	縄跳び	6歳以上	無
27	ボール	3歳以上	有	73	縄跳び	6歳以上	有
28	ボール	3歳以上	有	74	縄跳び	4歳以上	無
29	風呂用玩具	3歳以上	無	75	縄跳び	記載なし	無
30	風呂用玩具	3歳以上	無	76	空気注入玩具	6歳以上	無
31	風呂用玩具	3歳以上	無	77	空気注入玩具	記載なし	無
32	風呂用玩具	3歳以上	有	78	ビーチボール	7歳以上	無
33	風呂用玩具	1.5歳以上	有	79	ビーチボール	6歳以上	無
34	風呂用玩具	10ヶ月以上	無	80	ビーチボール	6歳以上	無
35	風呂用玩具	3歳以上	有	81	ビーチボール	3歳以上	有
36	風呂用玩具	3歳以上	無	82	ビーチボール	3歳以上	有
37	風呂用玩具	3歳以上	有	83	ビーチボール	3歳以上	有
38	風呂用玩具	3歳以上	無	84	注入口	7歳以上	無
39	風呂用玩具	1.5歳以上	有	85	注入口	6歳以上	無
40	空気注入玩具	3歳以上	有	86	注入口	6歳以上	無
41	空気注入玩具	3歳以上	無	87	注入口	3歳以上	有
42	その他玩具	3歳以上	無	88	注入口	3歳以上	有
43	その他玩具	3歳以上	有	89	注入口	3歳以上	有
44	その他玩具	1歳以上	無	90	注入口	3歳以上	有
45	その他玩具	6ヶ月以上	有	91	注入口	3歳以上	無
46	その他玩具	3~18ヶ月	無	92	注入口	6歳以上	無
				93	注入口	記載なし	無
				94	その他玩具	7歳以上	無
				95	その他玩具	6歳以上	無
				96	その他玩具	7歳以上	無
				97	その他玩具	6歳以上	無
				98	その他玩具	6歳以上	無
				99	その他玩具	7歳以上	無
				100	その他玩具	6歳以上	有
				101	その他玩具	記載なし	無

*:玩具安全基準(日本玩具協会の自主基準)の
認証マーク

表5 可塑剤標準品

化学名	略号	CAS No.	純度 (%)	発売元*1	定量用 イオン(m/z)	定量限界 ($\mu\text{g/mL}$)
Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	>99	A	163	0.1
Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	>98	A	149	0.1
Di- <i>n</i> -propyl phthalate	DPP	131-16-8	>98	A	149	0.1
Diisopropyl phthalate	DIPP	605-45-8	>98	A	149	0.1
Di- <i>n</i> -butyl phthalate	DBP	84-74-2	>99	B	149	0.1
Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	>98	A	149	0.1
Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	>99	B	149	0.1
Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	>99	A	149	0.1
Diheptyl phthalate*2	DHP	41451-28-9	>95	A	149	0.1
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	>99	B	149	0.1
Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DNOP	117-84-0	>99	B	279	0.1
Diisooctyl phthalate*2	DIOP	27554-26-3	>99	C	149	0.25
<i>n</i> -Octyl <i>n</i> -decyl phthalate*3	ODP	119-07-3	.*4	E	149	0.1
Dinonyl phthalate*2	DNP	84-76-4	>95	A	149	0.1
Diisononyl phthalate*2	DINP	28553-12-0	>98	B	293	0.25
Diisodecyl phthalate*2	DIDP	26761-40-0	.*4	A	307	0.25
Di- <i>n</i> -decyl phthalate	DNDP	84-77-5	>90	D	149	0.1
Di- <i>n</i> -propyl adipate	DPA	106-19-4	>99	A	171	0.1
Diisopropyl adipate	DIPA	6938-94-9	>97	A	129	0.1
Di- <i>n</i> -butyl adipate	DNBA	105-99-7	>99	A	185	0.1
Diisobutyl adipate	DIBA	141-04-8	>99	A	129	0.1
Dibenzyl adipate	DBA	2451-84-5	>95	A	91	0.1
Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	>98	A	129	0.1
Heptylnonyl adipate (C=7, 9)*2,3	HNA	68515-75-3	.*4	A	129	0.1
Di- <i>n</i> -alkyl adipate (C=6, 8, 10)*3	DAA	-	.*4	A	129	0.1
Diisononyl adipate*2	DINA	33703-08-1	.*4	B	129	0.25
Diisodecyl adipate*2	DIDA	27178-16-1	.*4	A	129	0.25
Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	>97	B	241	0.1
Di(2-ethylhexyl) sebacate	DEHS	122-62-3	>95	B	185	0.1
Diethylene glycol dibenzoate	DEGDB	120-55-8	>96	C	149	0.1
Dipropylene glycol dibenzoate*2	DPGDB	27138-31-4	>98	C	163	0.1
Cresyl diphenyl phosphate*3	CDP	26444-49-5	>93	A	340	0.1
Diphenyl 2-ethylhexyl phosphate	DPEHP	1241-94-7	>90	A	251	0.1
Di- <i>n</i> -butyl maleate	DBM	105-76-0	>95	A	99	0.1
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TMPD	6846-50-0	>97	A	43	0.1
Diacetyl lauroyl glycerol*3	DALG	-	.*4	A	159	0.1
<i>o</i> -Acetyl tributyl citrate	ATBC	77-90-7	>90	B	185	0.1
Di(2-ethylhexyl) azelate	DEHZ	103-24-2	>70	B	171	0.1
Diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylate	DINCH	166412-73-8	.*4	F	155	0.25
Tri(2-ethylhexyl) trimellitate	TOTM	3319-31-1	>95	A	305	0.1
Neopentyl glycol dibenzoate	NPGDB	4196-89-8	>98	A	105	0.1
Neopentyl glycol 2-ethylhexanoate benzoate	NPGEHB	-	.*5	.*5	105	0.1*5

Neopentyl glycol di(2-ethylhexanoate)	NPGDEH	28510-23-8	.*5	.*5	127	0.1*5
Tributyl citrate	TBC	77-94-1	>98	A	185	0.1
Di(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	>98	G	261	0.1

*1: A: 東京化成工業(株)、B: 和光純薬工業(株)、C: シグマアルドリッチ、D: 関東化学(株)、E: AccuStandard、F: BASF Japan、G: ACROS ORGANICS

*2: 異性体混合物

*3: アルキル鎖の長さが異なる類似体混合物

*4: 記載なし

*5: 玩具試料からの精製品を用いた

C. 研究結果及び考察

I. 欧州改定指令規制元素の国内流通玩具からの溶出調査

1. 試験方法の検討

1) 溶出試験条件

改定玩具指令では、現時点で溶出試験に関する明確な試験法が発表されていないため、欧州委員会ホームページに掲載されたオランダ国立公衆健康環境研究所 (RIVM) 推奨の EN71-3²⁾ に準じ、研究方法に示した方法で溶出試験を実施した。

2) 対象化合物の分析法

試験溶液中の元素は、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) により、絶対検量線法によって定量した。また、溶出基準値の低い元素については、高感度である誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により絶対検量線法にて定量した。いずれの金属元素も、試験溶液あたりの定量下限は ICP-AES で 0.1 µg/mL、ICP-MS で 0.001 µg/mL であり、試料あたりの定量下限はそれぞれ 5 µg/g 及び 0.05 µg/g であった。

また、改定玩具指令では、六価クロム及び有機スズについても基準値を規定しているが、現時点では六価クロムの分析法は公表されていない。そのため本報告では、六価クロム及び有機スズ化合物は個別に分析せず、それぞれ全クロム及び全スズに含めて測定した。そのため、今回の対象化合物は表 2 に示す 17 元素となった。

2. 溶出調査結果

1) 乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具

乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具として各種粘土玩具を試料とした。代表的国内流通商品である 8 種 13 検体の溶出試験結果を表 6 に示した。

溶出量が多かったのはこむぎ粘土 1-2 のアルミニウム、ホウ素、亜鉛で、それぞれ材質あたり 1,090-1,340 µg/g、850-890 µg/g、1,490 µg/g であった。しかし、これらの溶出量はいずれも EU の基準値以下であった。着色用顔料として酸化アルミニウム、酸化亜鉛等、または保存料としてミョウバン、ホウ砂等が添加されたものと推測された。

次いでストロンチウムが鉱物系粘土商品から 7.8-89.0 µg/g 溶出がみられた。ストロンチウムが天然由来であるのか意図的に添加されたものであるのかは不明である。ただし、ストロンチウムのクラーク数 (地表付近の元素構成比) は 0.02%、22 位である。

また、マンガンが 0.1-4.6 µg/g、銅が 0.1-1.6 µg/g、ニッケルが 0.1-0.7 µg/g といずれも微量であるが多くの試料で溶出がみられた。これらは鉱物系であるかどうかにかかわらず、かなり高頻度に検出されており、着色用顔料または何らかの目的をもって添加された可能性があると考えられるが由来は不明である。

ヒ素や鉛も 0.1-0.5 µg/g 及び 0.06-0.2 µg/g と

極めて微量であるが溶出が認められた。前者は非鉍物質の製品から検出されており、意図的な添加であるのか、使用した水や原料に由来するのか不明である。また、後者は着色用顔料または原料の不純物に由来すると推測される。

1-2 こむぎ粘土については、EUの基準値以下ではあるが溶出量が高いことから、その原因を明らかにするとともに、今後も注意が必要である。しかし、それ以外のすべての製品では、17元素の溶出量はEUの基準値と比べてほぼ10倍以上のマージンがあり、安全性に懸念はないことが示された。

2) 液状または粘着性の玩具

液状または粘着性の玩具として、代表的な国内流通商品であるゲル状おもちゃ、シャボン玉液、化粧水14種20検体について17元素の溶出試験を行い、その結果を表7に示した。

粘性流体のゲル状おもちゃにおいて、アルミニウムが581-3,230 µg/g、ホウ素が1,210-3,380 µg/gと高濃度の溶出がみられた。EUの基準値はアルミニウム1,406 µg/g、ホウ素300 µg/gであり、検出された製品の多くはこれらを上回った。アルミニウムはミョウバン、着色顔料等、ホウ素はゲル状おもちゃを形成するために添加されたホウ砂等に由来すると推定される。そのほかに基準値の1/2以下であるがストロンチウムが1試料より451 µg/g溶出した。また、4検体からヒ素が0.1-0.2 µg/g、ニッケルが0.1-0.6 µg/g検出された。

シャボン玉関連の玩具では、ニッケル、銅などの溶出がみられたが溶出量は極めて少なかった。また、一部の同一系統の商品から、微量のスズが溶出していたが由来は不明である。一方、化粧水では微量ではあるがヒ素や銅が検出された。しかし、これらはEUの基準値と比較していずれも低い値であった。

以上のように、ゲル状おもちゃ中のアルミ

ニウムやホウ素はEUの基準値を上回っているものがあり、製造方法の検討等が必要である。また、ゲル状おもちゃや化粧水の一部で微量のヒ素が検出されたが、基準値も0.9 µg/gと微量であることから注意が必要である。それ以外の元素については、検出されていないか検出されてもEUの基準値と十分に大きなマージンがあり、安全性に懸念はないと考えられる。

3) 剥がれおとせるまたは固体状の玩具

剥がれおとせるまたは固体状の玩具のうち金属元素の溶出が懸念されるものとして、メッキ、ダイキャスト（金属を鑄型に流し込んで鑄造したもの）、アルミニウム金属、磁石製品を試験することとした。代表的国内流通商品10種16検体における17元素の溶出試験の結果を表8に示した。EN71-3での金属製玩具を試験対象とする試験法では、内径31.7 mm、深さ25.4 mmの小部品円筒に入る商品が対象となるが、本報告では、それに該当しなくても接触可能な商品という見地から溶出試験を実施した。また、磁石を含む商品では、磁石を分離させて、磁石のみの溶出量を試験した。ダイキャスト製商品では、商品そのもの、塗膜のみ、塗膜を剥離した金属、付属の金属部品などに分けて、それぞれの溶出試験を実施した。

最も高頻度、高濃度に溶出が見られたのは亜鉛で6.9-23,000 µg/gであった。溶出量が高い2検体ではEU基準値の1/2程度であったが、それ以外の検体では10倍以上のマージンがあった。メッキまたは金属材料に亜鉛を含む合金が使用されたためと推測される。ダイキャスト製商品では、塗膜を剥離せずにそのまま溶出させた商品では、商品によって、溶出が殆ど認められないケース(3-7)と亜鉛等が多少溶出されるケース(3-2)があった。また、ダイキャスト製商品の塗膜を剥離して試験する

と、塗膜部分から亜鉛が検出され、下地金属の亜鉛溶出量よりも多かった。磁石では、溶出量が少ないケース(3-6)と、亜鉛が溶出するケース(3-4-2、3-10)があり、多いものは亜鉛合金系の磁石の使用が推測された。

次に多かったのがアルミニウムで5.2-7,920 µg/gの溶出がみられたが、EUの基準値のほぼ1/10以下であった。特にメッキされた商品で高かったが、アルミニウムメッキにより金属光沢を発現させているためと推定された。

そのほかに、ストロンチウムが6.4-114 µg/g、バリウムが6.5-84.9 µg/g、ホウ素が1検体から59.6 µg/g、マンガンが0.1-27.7 µg/g、鉛が0.1-8.0 µg/gなど多くの元素の溶出がみられた。しかし、これらはいずれもEU基準から十分に低い溶出量であった。

3. まとめ

全面改正されたEUの玩具安全指令
「European Parliament and Council Directive

2009/48/EC」で規定している17元素について、国内流通玩具32種49検体を対象に溶出量の調査を行った。

「液状または粘着性の玩具」のゲル状おもちゃの一部で、アルミニウム及びホウ素がEU基準値を超えていた。添加されたミョウバンなどのアルミニウム系化合物やホウ砂などのホウ素系化合物に由来するものと推測された。また、それ以外の玩具でもアルミニウムやホウ素の溶出量がやや高いものが見られた。

そのほかに、「剥がれおとせるまたは固体状の玩具」では素材自体が溶出対象元素を含むものがあり、亜鉛を初め、各種元素で溶出が高い傾向がみられた。

商品により溶出量が大きく異なる可能性が高く、またアルミニウムなどでは近年WHOの耐容摂取量(TDI)が引き下げられ基準値自体が見直される可能性もあることから、今後も継続的に実態調査が必要と考えられる。

表6 乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具における17元素溶出量

サンプル名	Al	Sb	As	Ba	B	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Se	Sr	Sn	Zn
1-1-1 粘土(紫)	6.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.6	0.1	4.6	ND	0.7	ND	14.0	ND	ND
1-1-2 粘土(黄緑)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.5	0.2	4.4	ND	0.2	ND	13.9	ND	ND
1-1-3 粘土(黒)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.5	0.2	4.5	ND	0.1	ND	14.1	ND	ND
1-2-1 こむぎ粘土(白)	1,090	0.07	0.5	ND	890	ND	0.3	ND	0.7	ND	2.1	ND	0.1	ND	ND	ND	1,490
1-2-2 こむぎ粘土(青)	1,340	ND	0.3	ND	850	ND	0.3	ND	0.7	ND	2.1	ND	0.1	ND	ND	ND	1,490
1-3 あぶら粘土	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	0.2	ND	7.8	ND	ND
1-4 ムース系粘土	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	ND	ND
1-5 特殊粘土系	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	0.5	ND	0.2	ND	89.0	ND	ND
1-6 ホイップル系	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND
1-7-1 こむぎ粘土(赤)	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	0.1	ND	0.1	ND	ND	ND	5.2
1-7-2 こむぎ粘土(黄)	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	0.1	ND	0.1	ND	ND	ND	ND
1-8-1 紙粘土(茶)	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	2.7	ND	0.2	0.06	0.1	ND	0.7	ND	ND	ND	ND
1-8-2 紙粘土(ベージュ)	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	2.7	ND	0.1	ND	0.1	ND	0.6	ND	ND	ND	ND
EU基準値	5,625	45	3.8	4,500	1,200	1.9	37.5	10.5	622.5	13.5	1,200	7.5	75	37.5	4,500	15,000	3,750
定量下限	5	0.05	0.05	5	5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	5	0.05	5

単位：μg/g、ND：定量下限以下

表7 液状または粘着性の玩具における17元素溶出量

サンプル名	Al	Sb	As	Ba	B	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Se	Sr	Sn	Zn
2-1 ゲル状おもちゃ	1,580	ND	0.2	ND	1,210	ND	ND	ND	0.61	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	ND	ND
2-2 ゲル状おもちゃ	2,630	ND	0.2	ND	1,520	ND	ND	ND	0.59	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND
2-3 ゲル状おもちゃ	3,230	ND	0.2	ND	1,580	ND	ND	ND	0.86	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	0.06	ND
2-4-1 光るゲル状おもちゃ(透明)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.6	ND	ND	ND	ND
2-4-2 光るゲル状おもちゃ(透明)	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	ND	ND
2-4-3 光るゲル状おもちゃ(粉含有)	581	ND	ND	ND	3,380	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	ND	451	ND	ND
2-5 シャボン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND
2-6-1 カラーシャボン(赤)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND
2-6-2 カラーシャボン(青)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND
2-6-3 カラーシャボン(黄)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND
2-7 シャボン液	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-8 シャボン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-9 香つきシャボン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-10 色つきシャボン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-11 色つきシャボン液	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-12 シャボン液	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	7.3	ND
2-13 シャボン玉	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	1.2	ND
2-14-1 化粧水	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND
2-14-2 化粧水	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND
2-14-3 化粧水	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
EU 基準値	1,406	11.3	0.9	1,125	300	0.5	9.4	2.6	156	3.4	300	1.9	18.8	9.4	1,125	3,750	938
定量下限	5	0.05	0.05	5	5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	5	0.05	5

単位: µg/g、ND: 定量下限以下

表8 剥がれおとせる又は固体状の玩具における17元素溶出量

サンプル名	Al	Sb	As	Ba	B	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Se	Sr	Sn	Zn
3-1 メッキ	7,920	1.9	0.1	10.2	ND	0.2	1.2	5.8	2.0	8.0	9.7	ND	0.7	ND	6.4	2.6	51.1
3-2-1 ダイキャストメッキ	20.7	ND	ND	ND	ND	ND	2.0	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,840
3-2-2 ダイキャストメッキ	22.1	ND	ND	ND	ND	ND	4.4	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,250
3-3 メッキ	4,410	0.5	ND	6.5	ND	ND	0.2	0.1	4.9	1.4	27.7	ND	1.2	ND	ND	1.3	41.7
3-4-1 木製・磁石	21.3	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	1.0	0.1	3.1	ND	2.0	ND	ND	0.4	243
3-4-2 木製・磁石	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	1,200
3-5 フォーム	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.9	ND	0.1	ND	1.2	ND	114	ND	ND
3-6 磁石	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	0.1	6.9
3-7-1 ダイキャスト	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	0.1	ND	0.1	ND	ND	0.1	ND
3-7-2 ダイキャスト	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	0.1	ND	0.1	ND	ND	0.1	ND
3-8-1 ダイキャスト	1,040	ND	ND	ND	ND	ND	0.6	0.1	8.7	0.3	1.7	ND	0.5	ND	50.5	0.4	23,000
3-8-2 ダイキャスト	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22.6
3-8-3 ダイキャスト	28.6	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	495
3-8-4 ダイキャスト	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.6	ND	ND	ND	0.3	ND	2.3	ND	ND	ND	ND
3-9 アルミ金属	5.2	ND	ND	84.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-10 磁石	23.6	ND	0.3	ND	59.6	0.1	0.1	ND	ND	ND	0.4	ND	ND	ND	11.1	ND	20,200
EU基準値	70,000	560	47	56,000	15,000	23	460	130	7,700	160	15,000	94	930	460	56,000	180,000	46,000
定量下限	5	0.05	0.05	5	5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	5	0.05	5

単位：μg/g、ND：定量下限以下

II. DART-TOF/MS によるフタル酸エステルのスクリーニング

1. DART-TOF/MS の可塑剤データベース

我々は既報³⁾で DART-TOF/MS における 40 種類の可塑剤のマスペクトルデータを明らかにし、データベースを作成した。その後、新たに NPGDB、NPGEHB、NPGDEH、TBC 及び DEHTP の 5 種の新規可塑剤が検出されたことから⁴⁾、これらについても DART-TOF/MS で測定しデータを追加した (表 9)。なお、NPGEHB 及び NPGDEH は標準品が市販されていないため、試料から抽出精製したものをを用いた。

2. 市販玩具の調査

1) 市販玩具の DART-TOF/MS マスペクトル

玩具における DART-TOF/MS のマスペクトルの例を図 1 に示した。DART によるイオン化は非常に緩やかであるため、マスペクトルでは主に各化合物の擬分子イオン ($[M+H]^+$) のみが検出される。そのため、玩具のマスペクトルには含有される可塑剤に対応する擬分子イオンが出現し、そのイオン数とデータベースのイオン数とを比較することにより含有可塑剤の推定が可能である。

例えば、試料 No.1 では、 m/z 159、199、259、

403 などいくつかのピークが出現した。そのうち最も大きい m/z 259 のピークは、データベースとの比較から同一の分子量をもつアジピン酸ジ-*n*-ブチル(DNBA)またはアジピン酸ジイソブチル(DIBA)のいずれかであることが推定された。さらに、 m/z 159 及び 299 のピークからグリセリン酢酸ラウロイルエステル(DALG)、 m/z 199 及び 287 のピークから 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート(TMPD)、 m/z 403 のピークからアセチルクエン酸トリブチル(ATBC)の含有が推測された。

一方、No.10 では、TMPD 及び ATBC の他、 m/z 425 のピークからシクロヘキサジカルボン酸ジイソノニル(DINCH)が推定された。また、No.24 では TMPD の他に m/z 371 から同一分子量を持つアジピン酸ジアルキル(DAA)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHA)またはアジピン酸ヘキシルノニル(HNA)のいずれかの含有が推測された。

このようにして、全ての試料について DART-TOF/MS 測定を行い、検出されたイオンとそれから推定される可塑剤、並びにその後 GC/MS 測定により含有が確認された可塑剤を指定玩具については表 10 に、指定外玩具については表 11 にまとめた。

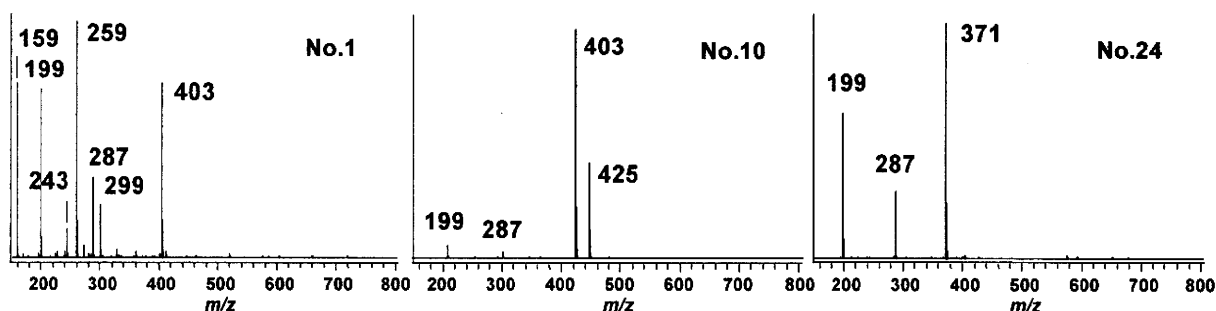


図1 試料 No.1, 10 及び 24 の DART-TOF/MS マスペクトル