

表9 可塑剤の DART-TOF/MS のマスイオンデータベース

略号	分子量	検出イオン(相対強度) <sup>*1</sup>				
DMP	194	195(100)	196(10)	163(4)	-	-
DEP	222	223(100)	224(13)	354(9)	177(5)	-
DPP	250	251(100)	252(17)	191(1)	-	-
DIPP	250	251(100)	252(17)	191(1)	-	-
DBP	278	279(100)	280(20)	205(4)	-	-
DIBP	278	279(100)	280(20)	205(2)	-	-
BBP	312	313(100)	314(24)	205(2)	-	-
DCHP	330	331(100)	332(23)	333(3)	-	-
DHP <sup>*2</sup>	362	363(100)	364(25)	349(3)	377(2)	-
DEHP	390	391(100)	392(28)	393(4)	-	-
DNOP	390	391(100)	392(30)	393(4)	-	-
DIOP <sup>*2</sup>	390	391(100)	392(28)	405(9)	377(8)	279(1)
ODP <sup>*3</sup>	418 <sup>*4</sup>	419(100)	391(55)	420(28)	447(20)	392(13)
DNP <sup>*2</sup>	418	419(100)	420(30)	433(4)	293(1)	450(1)
DINP <sup>*2</sup>	418	419(100)	420(30)	433(7)	450(3)	293(1)
DIDP <sup>*2</sup>	446	447(100)	448(31)	461(13)	433(5)	363(2)
DNDP	446	447(100)	448(31)	461(6)	449(4)	-
DPA	230	231(100)	232(15)	248(3)	171(1)	-
DIPA	230	231(100)	232(16)	248(2)	171(1)	-
DNBA	258	259(100)	260(17)	276(2)	-	-
DIBA	258	259(100)	260(20)	276(2)	-	-
DBA	326	327(100)	328(24)	344(5)	181(4)	237(3)
DAA <sup>*3</sup>	370 <sup>*4</sup>	315(100)	371(92)	343(76)	399(31)	372(23)
DEHA	370	371(100)	372(26)	388(3)	402(2)	-
HNA <sup>*2,3</sup>	370 <sup>*4</sup>	371(100)	343(71)	399(36)	372(23)	344(15)
DINA <sup>*2</sup>	398	399(100)	400(28)	413(6)	416(3)	430(3)
DIDA <sup>*2</sup>	426	427(100)	428(30)	441(15)	413(9)	458(3)
DBS	314	315(100)	316(21)	331(5)	329(2)	343(2)
DEHS	426	427(100)	428(30)	443(5)	458(2)	425(2)
DEGDB	314	315(100)	149(30)	316(21)	332(4)	343(2)
DPGDB <sup>*2</sup>	342	343(100)	163(25)	344(22)	239(8)	360(3)
CDP <sup>*3</sup>	340 <sup>*4</sup>	341(100)	327(78)	681(62)	695(54)	355(53)
DPEHF	362	725(100)	363(47)	726(43)	761(29)	762(12)
DBM	228	229(100)	230(14)	231(2)	-	-
TMPD	286	287(100)	199(87)	288(19)	200(12)	289(3)
DALG <sup>*3</sup>	316 <sup>*4</sup>	159(100)	299(67)	327(20)	300(13)	243(12)
ATBC	402	403(100)	404(25)	405(16)	329(2)	-
DEHZ	412	413(100)	414(15)	427(9)	399(6)	371(6)
DINCH	424	425(100)	426(30)	456(4)	439(3)	-
TEHTM	546	547(100)	548(36)	549(9)	561(5)	563(3)
NPGDB	312	313(100)	314(21)	191(5)	330(4)	315(3)
NPGEHB <sup>*5</sup>	334	335(100)	336(22)	352(5)	191(4)	337(3)
NPGDEH <sup>*5</sup>	356	357(100)	358(22)	213(9)	374(4)	359(3)
TBC	360	361(100)	362(20)	363(3)	239(2)	195(2)
DEHTP	390	391(100)	781(63)	279(34)	782(34)	392(26)

- \*1 相対強度順に上位 5 つまで示した  
\*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 主化合物について示した  
\*5 玩具試料からの精製品を用いた

なお、DART-TOF/MS において同じイオンピークを示す可塑剤が複数ある場合、フタル酸エステルが含まれる場合にはそのうち最も汎用されるフタル酸エステル名、それ以外の可塑剤のみの場合にはその中で最も汎用の可塑剤名に「等」をつけてグループであることを示し、それらに含まれる化合物名は脚注に示した。

## 2) フタル酸エステルのスクリーニング

### ① 指定玩具

指定玩具 46 検体について DART-TOF/MS によりフタル酸エステル含有玩具のスクリーニングを行った。

フタル酸エステルを含有する可能性があるとして判断されたのは 28 検体 (61%) であった。可能性のあるフタル酸エステルは、重複も含めて DBP 等 ( $m/z$  279) が 25 検体、DEHP 等 ( $m/z$  391) が 16 検体、DINP 等 ( $m/z$  419) が 10 検体、BBP 等 ( $m/z$  313) 及び DIDP 等 ( $m/z$  447) が各 5 検体であった。一方、フタル酸エステルが含有されないと判断されたのは 18 検体 (39%) であった。これらの玩具について GC/MS により含有可塑剤の確認を行ったところ、DART-TOF/MS でフタル酸エステルが含有されないと判断された 18 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。すなわち、スクリーニングにより陰性と判断した場合の誤判定率、フォールス・ネガティブ(false negative)は 0% であった。

一方、スクリーニングによりフタル酸エステルを含有する可能性があるとして判断された 28 検体のうち、フタル酸エステルを 0.1% 以上含

有していた検体もなかった。すなわち、スクリーニングにより陽性と判断したが検出されなかった誤判定率、フォールス・ポジティブ(false positive)は 100%ということになる。

フォールス・ポジティブに誤判定した 28 検体について原因を検討したところ、DBP や DEHP を含有と判断された試料が 24 検体あり、そのうち 15 検体から DEHP が検出された。DEHP はベースピークが  $m/z$  391 であることから DEHP と誤判定されるだけでなく、サブイオンとして  $m/z$  279 をもつことから DBP と誤判定されていた。

残りの 9 検体は、GC/MS において 0.1% 未満ではあるが DBP や DEHP が検出されていた。

また、BBP を含有すると判定された 2 検体では、同じ擬分子イオン  $m/z$  313 を有する NPGDB によるものであった。

さらに DIDP を含有すると判定された 2 検体は、DART-TOF/MS に比べ GC/MS の DIDP の検出感度が低いことが原因と考えられた。

### ② 指定外玩具

指定外玩具 55 検体についても、DART-TOF/MS によりフタル酸エステルを含有する可能性のある玩具のスクリーニングを行った。

フタル酸エステルを含有する可能性があるとして判断されたのは 48 検体 (87%) であった。可能性のあるフタル酸エステルは、重複も含めて DBP 等 ( $m/z$  279) が 37 検体、DEHP 等 ( $m/z$  391) が 43 検体、DINP 等 ( $m/z$  419) が 31 検体、DIDP 等 ( $m/z$  447) が 11 検体及び BBP 等 ( $m/z$  313) が 10 検体であった。一方、フタル酸エステルが含有されないと判断されたのは 7 検体 (13%) であった。

表 1 0 指定玩具において DART-TOF/MS により検出されたイオン及び推定された可塑剤と GC/MS により確認された可塑剤

No.	DART-TOF/MS により検出されたイオン		DART-TOF/MS により推定された可塑剤		GC/MS により確認された可塑剤*
	6 種のフタル酸エステル*		その他の可塑剤*		
1	159, 199, 223, 259, 279, 287, 315, 335, 357, 391, 399, 403, 419, 425, 447	DBP 等, DEHP 等, DINP 等, DIDP 等	DALG, TMPD, DEP, DIBA 等, DINA, ATBC, DAA 等, NPGEHB, NPGEH, DHP, DINCH	DALG, TMPD, DIBA, DEHTP, ATBC	
2	199, 287, 361, 371, 399, 403, 413, 425		TMPD, TBC, DEHA 等, DINA, ATBC, DEHZ, DINCH	DEHA, DINA, ATBC, TMPD, TBC	
3	199, 259, 287, 361, 403, 781		TMPD, TBC, ATBC	TMPD, ATBC, DEHTP	
4	199, 287, 315, 343, 403, 425		TMPD, DAA 等, CDP 等, ATBC, DINCH, DIBA 等, DEHTP	DPGDB, DEGDB, DINCH	
5	199, 287, 361, 399, 403, 413		TMPD, TBC, DINA, ATBC, DEHZ	TMPD, DINA, ATBC	
6	199, 287, 361, 399, 403, 413, 425		TMPD, TBC, DINA, ATBC, DEHZ, DINCH	DINA, ATBC	
7	159, 199, 223, 287, 361, 403		DALG, DEP, TMPD, TBC, ATBC	ATBC, TBC	
8	199, 223, 259, 279, 287, 361, 403, 425	DBP 等	TMPD, DEP, DIBA 等, TBC, ATBC, DINCH	TMPD, ATBC, TBC, DINCH	
9	199, 287, 361, 403, 447, 781	DIDP 等	TMPD, TBC, ATBC, DEHTP	TMPD, ATBC, DEHTP	
10	199, 223, 279, 287, 315, 403, 425	DBP 等	TMPD, DEP, DAA 等, ATBC, DINCH	TMPD, ATBC, DINCH	
11	159, 199, 223, 279, 287, 361, 403, 425	DBP 等	DALG, TMPD, DEP, TBC, ATBC, DINCH	DINCH	
12	199, 223, 259, 279, 287, 335, 357, 371, 391, 399, 403, 419, 425	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DEP, DIBA 等, NPGEHB, NPGEH, DEHA 等, DINA, ATBC, DINCH	TMPD, DEHTP	
13	199, 223, 287, 403		TMPD, DEP, ATBC	TMPD, ATBC, TBC	
14	199, 223, 259, 279, 287, 399, 403, 413	DBP 等	TMPD, DEP, DIBA 等, DINA, ATBC, DEHZ	TMPD, DINA, ATBC	
15	199, 287, 361, 403, 425		TMPD, TBC, ATBC, DINCH	TMPD, ATBC, TBC	
16	199, 223, 279, 287, 361, 363, 391, 403, 425	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DEP, TBC, DHP, ATBC, DINCH	TMPD, TBC, DINCH, DEHTP	
17	199, 223, 259, 287, 315, 361, 399, 403, 413, 447	DIDP 等	TMPD, DEP, DIBA 等, DAA 等, TBC, DINA, ATBC, DEHZ	TMPD, DINA, ATBC	
18	199, 223, 259, 279, 287, 315, 399, 403, 425	DBP 等	TMPD, DEP, DIBA 等, DAA 等, DINA, ATBC, DINCH	TMPD, DINA, ATBC	
19	199, 287, 315, 361, 399, 403, 413, 425		TMPD, DAA 等, TBC, DINA, ATBC, DEHZ, DINCH	TMPD, DINA, ATBC, DBS, TBC	
20	199, 223, 279, 287, 335, 361, 363, 371, 391, 425, 781	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DEP, NPGEHB, TBC, DHP, DEHA 等, DINCH, DEHTP	TBC, DEHTP	
21	199, 287, 403, 425		TMPD, ATBC, DINCH	TMPD, ATBC, DINCH	
22	159, 199, 223, 279, 287, 313, 335, 357, 403, 425	DBP 等, BBP 等	DALG, TMPD, DEP, NPGEHB, NPGEH, ATBC, DINCH	TMPD, ATBC, NPGEH, NPGEHB, NPGEHB, DINCH	
23	313, 399, 413, 419, 427, 447, 547	BBP 等, DINP 等, DIDP 等	DINA, DEHZ, DIDA 等, TEHTM	DINA	
24	199, 287, 343, 371, 399, 403, 425, 547		TMPD, CDP 等, DEHA 等, DINA, ATBC, DINCH	TMPD, DEHA, DINA, TEHTM, DPGDB	

				TEHTM,
25	159, 199, 223, 287, 361, 403, 425, 427		DALG, TMPD, DEP, TBC, ATBC, DINCH, DIDA 等	TMPD, DINCH
26	199, 223, 279, 287, 391, 399, 425, 547, 781	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DEP, DINA, DINCH, TEHTM, DEHTP	TEHTM, DEHTP
27	199, 259, 279, 287, 335, 361, 391, 399, 403, 413, 419, 425, 547	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DIBA 等, NPGEHB, TBC, DINA, ATBC, DEHZ, DINCH, TEHTM,	TEHTM
28	199, 223, 259, 279, 287, 361, 399, 403, 425, 547	DBP 等	TMPD, DEP, DIBA 等, TBC, DINA, ATBC, DINCH, TEHTM	TEHTM
29	159, 199, 223, 279, 287, 313, 361, 391, 403, 425	DBP 等, BBP 等, DEHP 等	DALG, TMPD, DEP, TBC, ATBC, DINCH	TMPD, DEHTP
30	199, 223, 287, 361, 403		TMPD, DEP, TBC, ATBC	TMPD, ATBC
31	199, 223, 287, 361, 403		TMPD, DEP, TBC, ATBC	TMPD, ATBC, TBC
32	199, 223, 279, 287, 361, 391, 403, 425, 725, 781	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DEP, TBC, ATBC, DINCH, DPEHF, DEHTP	TMPD, DEHTP
33	199, 223, 287, 425		TMPD, DEP, DINCH	TMPD, DINCH
34	159, 199, 223, 259, 279, 287, 335, 357, 391, 403, 425	DBP 等, DEHP 等	DALG, TMPD, DEP, DIBA 等, NPGEHB, NPGEDEH, ATBC, DINCH	TMPD, DINCH, DEHTP
35	199, 279, 287, 361, 371, 391, 403, 419, 425, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, TBC, DEHA 等, ATBC, DINCH, DEHTP	TMPD, DEHTP
36	199, 223, 279, 287, 313, 335, 357, 371, 403	DBP 等, BBP 等	TMPD, DEP, NPGEHB, NPGEDEH, DEHA 等, ATBC	TMPD, NPGEDEH, NPGEHB, NPGEDEB
37	199, 223, 287, 425		TMPD, DEP, DINCH	TMPD, DINCH
38	199, 223, 279, 287, 403, 425	DBP 等	TMPD, DEP, ATBC, DINCH	DINCH
39	199, 223, 259, 279, 287, 361, 363, 391, 403, 781	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DEP, DIBA 等, TBC, DHP, ATBC, DEHTP	DEHTP, TMPD, TBC
40	195, 199, 223, 259, 279, 287, 361, 371, 391, 403, 419, 425, 547, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	DMP, TMPD, DEP, DIBA 等, TBC, DEHA 等, ATBC, DINCH, TEHTM, DEHTP	DEHTP
41	159, 195, 199, 223, 259, 279, 287, 335, 357, 361, 391, 403, 419, 425, 447, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	DALG, DMP, TMPD, DEP, DIBA 等, NPGEHB, NPGEDEH, TBC, ATBC, DINCH, DEHTP	DEHTP
42	199, 223, 279, 287, 335, 391, 399, 403, 419, 425, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DEP, NPGEHB, DINA, ATBC, DINCH, DEHTP	DEHTP
43	195, 199, 223, 259, 279, 287, 335, 361, 371, 391, 399, 403, 419, 425, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	DMP, TMPD, DEP, DIBA 等, NPGEHB, TBC, DEHA 等, DINA, ATBC, DINCH, DEHTP	DEHTP
44	199, 223, 259, 279, 287, 313, 335, 357, 371, 391, 403, 419, 781	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DEP, DIBA 等, NPGEHB, NPGEDEH, DEHA 等, ATBC, DEHTP	DEHTP
45	199, 259, 287, 361, 399, 403		TMPD, DIBA 等, TBC, DINA, ATBC	DINA, ATBC
46	159, 199, 223, 259, 287, 361, 399, 403, 425, 547		DALG, TMPD, DEP, TBC, DINA, ATBC, DINCH, TEHTM	ATBC, DINCH

\*DBP 等：DBP, DIBP または DEHTP；DEHP 等：DIOB, DEHP, DNOP または DEHTP；BBP 等：BBP または NPGEDEB；DINP 等：DINP, DNP または ODP；DIDP 等：DIDP または DNIDP

\*DIBA 等：DIBA または DNBA；DEHA 等：DEHA または HNA；DAA 等：DAA, DBS または DEGDB；CDP 等：CDP または DPGDB；DIDA 等：DIDA または DNDA

※フタル酸エステル含有量0.1%以上、その他の可塑剤含有量0.01%以上

表 1 1 指定外玩具において DART-TOF/MS により検出されたイオン及び推定された可塑剤と GC/MS により確認された可塑剤

No.	DART-TOF/MS により検出されたイオン		DART-TOF/MS により推定された可塑剤		GC/MS により確認された可塑剤
	6 種のフタル酸エステル*	その他の可塑剤*			
47	159, 199, 251, 287, 335, 343, 361, 391, 403, 419, 447	DEHP 等, DINP 等, DIDP 等	DALG, TMPD, DPP 等, NPGHEHB, CDP 等, TBC, ATBC	DEHP, DINP, ATBC, DALG	DEHP, DINP, ATBC, DALG
48	199, 223, 279, 287, 313, 335, 357, 391, 399, 403, 419	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DEP, NPGHEHB, NPGDEH, DINA, ATBC	DEHP, DINP, ATBC	DEHP
49	195, 199, 223, 251, 259, 279, 287, 335, 357, 361, 371, 391, 399, 403, 419, 425, 447, 725, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等, DIDP 等	DMP, TMPD, DER, DPP 等, DIBA 等, NPGHEHB, NPGDEH, TBC, DEHA 等, DINA, ATBC, DINCH, DEHP, DEHTP	DEHP, DINP, ATBC	DEHTP
50	199, 223, 259, 279, 335, 357, 361, 391, 403, 419, 425, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DER, DIBA 等, NPGHEHB, NPGDEH, TBC, ATBC, DINCH, DEHTP	DEHP, DINP, ATBC	DEHTP
51	159, 199, 223, 259, 279, 335, 361, 371, 391, 399, 403, 419, 425, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	DALG, TMPD, DER, DIBA 等, NPGHEHB, TBC, DEHA 等, DINA, ATBC, DINCH, DEHTP	DEHP, DINP, ATBC, DEHA 等, DEHTP	DEHTP
52	159, 199, 251, 279, 343, 357, 361, 363, 391, 403, 419, 425, 447	DBP 等, DEHP 等, DINP 等, DIDP 等	DALG, IMPD, DPP 等, CDP 等, NPGDEH, TBC, DHP, ATBC, DINCH	DEHP, DINP, ATBC, DEHTP	DPGDB
53	199, 223, 279, 335, 361, 371, 391, 403, 419, 447	DBP 等, DEHP 等, DINP 等, DIDP 等	TMPD, DER, NPGHEHB, TBC, DEHA 等, ATBC	DEHP, DINP, DPEHF, TMPD, DEHA	DEHP, DINP, DPEHF, TMPD, DEHA
54	195, 199, 223, 251, 279, 357, 391, 403, 419, 425, 427, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	DMP, IMPD, DER, DPP 等, NPGDEH, ATBC, DINCH, DIDA 等, DEHTP	DINP, DEHTP	DINP, DEHTP
55	199, 287, 335, 357, 419, 447	DINP 等, DIDP 等	TMPD, NPGHEHB, NPGDEH	DINP, TMPD	DINP, TMPD
56	199, 223, 259, 315, 357, 363, 371, 399, 403, 425	DEHP 等	TMPD, DER, DIBA 等, DAA 等, DHP, NPGDEH, DEHA 等, DINA, ATBC, DINCH	DEHA, DINA, TMPD, ATBC	DEHA, DINA, TMPD, ATBC
57	199, 287, 361, 363, 391	DEHP 等	TMPD, TBC, DHP	TMPD, TBC, DEHTP	TMPD, TBC, DEHTP
58	199, 287, 361, 403	DEHP 等	TMPD, TBC, ATBC	ATBC, TBC	ATBC, TBC
59	313, 361, 363, 403, 781	BBP 等	TBC, DHP, ATBC, DEHTP	TBC, DEHTP	TBC, DEHTP
60	199, 279, 287, 403	DBP 等	TMPD, ATBC	DIBP, TMPD, ATBC, TBC	DIBP, TMPD, ATBC, TBC
61	199, 287, 361, 403	DBP 等	TMPD, TBC, ATBC	TMPD, ATBC, TBC	TMPD, ATBC, TBC
62	199, 223, 251, 279, 391, 403, 419, 425, 427, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DEP, DPP 等, ATBC, DINCH, DIDA 等, DEHTP	DEHTP	DEHTP
63	199, 287, 361, 403	DEHP 等	TMPD, TBC, ATBC	ATBC, TBC	ATBC, TBC
64	391, 403	DEHP 等	ATBC	DEHP	DEHP
65	199, 279, 287, 391, 419	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD	DIBP, DEHP, DINP, TMPD, TBC	DIBP, DEHP, DINP, TMPD, TBC
66	279, 335, 361, 391, 403, 419, 425	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	NPGHEHB, TBC, ATBC, DINCH	DEHP, DINP, TEHTM, TBC	DEHP, DINP, TEHTM, TBC
67	315, 371, 399, 403	DEHP 等	DAA 等, DEHA 等, DINA, ATBC	DEHA, DINA, ATBC	DEHA, DINA, ATBC
68	199, 223, 259, 335, 371, 391, 403	DEHP 等	TMPD, DER, DIBA 等, NPGHEHB, DEHA 等, ATBC	DEHP, DEHA, DEHTP	DEHP, DEHA, DEHTP
69	199, 223, 279, 287, 391	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DEP	DIBP, DBP, DEHP, DEHTP	DIBP, DBP, DEHP, DEHTP
70	199, 223, 279, 287, 361, 391, 419, 425, 447	DBP 等, DEHP 等, DINP 等, DIDP 等	TMPD, DEP, TBC, DINCH	DBP	DBP
71	223, 279, 335, 391	DBP 等, DEHP 等	DER, NPGHEHB	DBP	DBP
72	223, 279, 335, 391, 425	DBP 等, DEHP 等	DER, NPGHEHB, DINCH	DIBP, DEHP	DIBP, DEHP
73	223, 279, 335, 391, 403, 447	DBP 等, DEHP 等, DIDP 等	DER, NPGHEHB, ATBC	DIBP, DEHP	DIBP, DEHP

74	223, 279, 335, 391	DBP 等, DEHP 等	DER, NPGHEHB	DEHP
75	199, 223, 279, 287, 335, 391	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DER, NPGHEHB	DIBP, DEHP
76	223, 259, 315, 343, 357, 371, 391, 403, 419	DEHP 等, DINP 等	DER, DIBA 等, DAA 等, CDP 等, NPGDEH, DEHA 等, ATBC	DEHP, DINP, DEHA
77	199, 279, 343, 357, 361, 391, 419	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, CDP 等, NPGDEH, TBC	DEHP, DINP
78	199, 335, 357, 361, 371, 419, 447	DINP 等, DIDP 等	TMPD, NPGHEHB, NPGDEH, TBC, DEHA 等	DINP, DPEHF
79	199, 223, 335, 371, 391, 403	DEHP 等	TMPD, DER, NPGHEHB, DEHA 等, ATBC	DEHP, DEHTP
80	199, 279, 313, 315, 391, 403, 419, 447	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等, DIDP 等	TMPD, DAA 等, ATBC	DEHP, DPEHF, ATBC
81	199, 223, 279, 287, 371, 391, 399, 403, 413, 419, 425	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DER, DEHA 等, DINA, ATBC, DEHZ, DINCH	DINA, DINCH
82	199, 223, 259, 279, 361, 363, 371, 391, 403, 419, 425, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DER, DIBA 等, TBC, DHP, DEHA 等, ATBC, DINCH, DEHTP	DEHTP
83	159, 195, 199, 223, 259, 279, 357, 361, 371, 403, 419, 425, 781	DBP 等, DINP 等	DMP, DALG, TMPD, DER, DIBA 等, NPGDEH, TBC, DEHA 等, ATBC, DINCH, DEHTP	DEHTP
84	279, 391, 419, 425, 781	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	DINCH, DEHTP	DINP, DEHTP
85	199, 279, 391, 399, 403, 425	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DINA, ATBC, DINCH	DEHTP
86	159, 223, 391, 447	DEHP 等, DIDP 等	DALG, DEP	DEHP, DIDP
87	159, 199, 223, 259, 287, 399, 425, 427		DALG, TMPD, DER, DIBA 等, DINA, DINCH, DIDA 等	DINCH
88	159, 199, 223, 259, 287, 425, 427		DALG, TMPD, DER, DIBA 等, DINCH, DIDA 等	DINCH
89	159, 199, 223, 259, 279, 287, 391, 781	DBP 等, DEHP 等	DALG, TMPD, DER, DIBA 等, DEHTP	DEHTP
90	159, 199, 223, 259, 279, 287, 313, 391, 781	DBP 等, BBP 等, DEHP 等	DALG, TMPD, DER, DIBA 等, DEHTP	DEHTP
91	159, 199, 279, 287, 391, 425, 781	DBP 等, DEHP 等	TMPD, DINCH, DEHTP	DEHTP
92	199, 223, 259, 287, 335, 391, 403, 419, 425	DEHP 等, DINP 等	TMPD, DER, DIBA 等, NPGHEHB, ATBC, DINCH	DEHP, DINP, DEHTP
93	279, 391, 419	DBP 等, DEHP 等, DINP 等		DIBP, DEHP, DINP
94	159, 199, 279, 287, 313, 335, 391, 403, 419, 425	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等	DALG, TMPD, NPGHEHB, ATBC, DINCH	
95	159, 195, 199, 223, 259, 279, 313, 335, 357, 361, 371, 391, 403, 419, 425, 427, 781	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等	DALG, DMP, TMPD, DER, NPGHEHB, NPGDEH, TBC, DEHA 等, ATBC, DINCH, DIDA 等	ATBC, NPGDEH, NPGHEHB, NPGDB, DINCH, DEHTP
96	199, 223, 279, 287, 313, 357, 371, 391, 403, 419, 425, 781	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DER, NPGDEH, DEHA 等, ATBC, DINCH, DEHTP	DEHTP
97	199, 223, 279, 287, 335, 361, 371, 391, 399, 403, 419	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DER, NPGHEHB, TBC, DEHA 等, DINA, ATBC	DEHP
98	159, 199, 223, 279, 287, 361, 371, 391, 399, 403, 419, 425	DBP 等, DEHP 等, DINP 等	DALG, TMPD, DER, TBC, DEHA 等, DINA, ATBC, DINCH	
99	199, 223, 251, 279, 313, 315, 335, 361, 371, 391, 403, 419, 447	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等, DIDP 等	TMPD, DER, DPP 等, DAA 等, NPGHEHB, TBC, DEHA 等, ATBC	DIBP, DBP, BBP, DEHP, DINP, DEHA, TMPD
100	199, 223, 279, 313, 335, 361, 391, 403, 419, 425, 427, 781	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DER, NPGHEHB, TBC, ATBC, DINCH, DIDA 等, DEHTP	DEHP, DINP, DEHTP
101	199, 223, 279, 287, 313, 315, 363, 391, 403, 419	DBP 等, BBP 等, DEHP 等, DINP 等	TMPD, DER, DAA 等, DHP, ATBC	DEHP

\*1)DBP 等 : DBP, DIBP または DEHTP ; DEHP 等 : DIOR, DEHP, DNOP ; DEHP 等 : BBP 等 ; BBP または DEHTP ; DINP 等 : DINP, DNP または ODP ; DIDP 等 : DIDP または DNDD

\*2)DIBA 等 : DIBA または DNBA ; DEHA 等 : DEHA または HNA ; DAA 等 : DAA, DBS または DEGDB ; CDP 等 : CDP または DRGDB ; DIDA 等 : DIDA または DNDA

\*3)フタル酸エステル含有量0.1%以上、その他の可塑剤含有量0.01%以上

GC/MS による確認の結果、DART-TOF/MS でフタル酸エステルが含有されないと判断された 7 検体からは、いずれのフタル酸エステルも検出されず、フォールス・ネガティブの誤判定は 0%であった。

また、フタル酸エステルを含有する可能性があるとして判定された 48 検体のうち 28 検体で 6 種のフタル酸エステルが含有量 0.1%以上で検出された。正解率は 58%であり、スクリーニングとしてはまずまずの結果であった。

フタル酸エステルを含有していないのに誤判定された 20 検体について原因を検討したところ、15 検体では DBP や DEHP と同じイオンをもつ DEHTP、1 検体では DBP と同じイオンを持つ DIBP が検出されており、それらの由来のマスイオンを DBP または DEHP と判断していた。また、4 検体は GC/MS クロマトグラムで 0.1%未満ではあるが DBP や DEHP が検出されていた。

### ③全体

PVC 製玩具 101 検体全体として、DART-TOF/MS による規制対象の 6 種のフタル酸エステルのスクリーニングを検証すると以下のとおりであった。

DART-TOF/MS でフタル酸エステルが含有されないと判断された試料は 25 検体である。これらは GC/MS においても 0.1%以上のフタル酸エステルを含有していなかった。すなわち、スクリーニングにより陰性と判断した場合の誤判定率、フォールス・ネガティブ(false negative)は 0%であり、規格試験のスクリーニング法として極めて信頼性が高いことが示された。

一方、DART-TOF/MS でフタル酸エステルを含有する可能性があるとして判定された試料は 76 検体であった。そのうち GC/MS において 6 種のフタル酸エステル含有量が 0.1%以上であった試料は 28 検体であり、正解率は 37%であ

った。言い換えれば、スクリーニングにより陽性と判断したが検出されなかった誤判定率、フォールス・ポジティブ(false positive)は 63%であった。これはスクリーニング法としてはまずまずの結果である。指定玩具ではフタル酸エステルを含有する試料がなかったため、正解率 0%となったが、ある程度含有するような検体群であれば、スクリーニング効果が認められる。

フォールス・ポジティブと誤判定であった 48 検体について原因をまとめると、DEHTP を含有するため DBP や DEHP と誤判定されたものが 30 検体、NPGDP を含有するため BBP と誤判定されたものが 2 検体、DIBP を含有するため DBP と誤判定されたものが 1 検体であった。

すなわち、フタル酸エステルの代替可塑剤として汎用されるようになった DEHTP が DEHP と同じ分子量の類似化合物であることが、誤判定率を上げる最大の原因であった。DART-TOF/MS ではイオン化が緩やかなためフラグメンテーションが起こりにくく、同じ分子量の化合物を識別することが難しいために生じる誤判定であり不可避と考えられる。

そのほかに DART-TOF/MS において陽性と判断されたが、DBP や DEHP の含有量が 0.1%以下であった検体が 13 検体あった。これらは、DART-TOF/MS における DBP 及び DEHP 判定基準を、イオン強度 500 から引き上げることで誤判定を減少させることが可能と考えられる。

### 3) フタル酸エステル以外の可塑剤の同定

DART-TOF/MS により、フタル酸エステル以外の可塑剤についてもその含有を推定することができる。表 10 及び 11 に示すように、同一分子量の可塑剤が存在しない DALG、TMPD、ATBC など 13 種類の可塑剤と、同一分子量の可塑剤が存在する DIBA 等、DAA 等

など 11 群 26 種類の可塑剤の含有が推定された。

GC/MS により確認したところ、DALG で 21 検体中 2 検体（正解率 10%）、ATBC で 77 検体中 30 検体（39%）、TMPD で 88 検体中 37 検体（42%）、TBC で 48 検体中 17 検体（35%）、DINCH で 56 検体中 17 検体（30%）などであった。

含有量が非常に少ない場合を除いて、GC/MS で検出された可塑剤はほぼ全て DART-TOF/MS により推定されており、フォールス・ネガティブはほぼ 0% であった。このように含有可塑剤のスクリーニングとしても有用であることが確認された。

#### D. 結論

2009 年 7 月に全面改正された EU の玩具安全指令「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」では、化学物質の規制が大幅に強化された。今年度はそのうち有害な 17 元素について、市場に流通する「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、「液体または粘着性の玩具」14 種 20 検体、「剥がれおとせるまたは固体状の玩具」10 種 16 検体を対象に EN71-3 の試験法に従い 17 元素の溶出量を誘導結合プラズマ発光分光分析及び誘導結合プラズマ質量分析にて定量した。

その結果、「液状または粘着性の玩具」のうちゲル状おもちゃからはアルミニウム及びホウ素が最大 3,230  $\mu\text{g/g}$  及び 3,380  $\mu\text{g/g}$  検出され、EU の基準値を超えるものも見られた。これらは、ゲル状おもちゃに添加された着色用顔料、ミョウバン、ホウ砂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、コムギ粘土からアルミニウム、ホウ素及び亜鉛が 1,340、890 及び 1,490  $\mu\text{g/g}$ 、「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、最大溶出量としてアルミニウム 7,920  $\mu\text{g/g}$ 、亜鉛で 23,000  $\mu\text{g/g}$  の溶出が認められた。これらはいずれも EU の基準値以下であった。また、それ以外の元素については、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。

しかし、商品により溶出量が大きく異なる可能性が高く、またアルミニウムでは WHO の 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、対象となる玩具の材質も拡大され、試験件数が増加することが予想された。そこで、試験溶液を調製する必要がなく、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、GC/MS により検証した。

DART-TOF/MS でフタル酸エステルが含有されないと判断された 25 検体は、GC/MS においてもフタル酸エステルは 0.1% 以上検出されなかった。すなわち、スクリーニングにより陰性と判断した場合の誤判定率、フォールス・ネガティブ(false negative)は 0% であり、規格試験のスクリーニング法として極めて信頼性が高いことが示された。

一方、DART-TOF/MS でフタル酸エステルを含有する可能性があると判断された玩具は 76 検体であった。そのうち GC/MS における 6 種のフタル酸エステル含有量が 0.1% 以上の試料は 28 検体であり、正解率は 37%、誤判定率は 63% であった。これはスクリーニング法としてはまずまずの結果といえる。指定玩具ではフタル酸エステルを含有する試料がなかったため、正解率 0% となったが、ある程度含有



するような試料群であれば、スクリーニング効果が認められる。

フタル酸エステルを含有していないにもかかわらず誤認される最大の原因は、フタル酸エステルの代替として最も汎用されているテレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHTP)が、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (DEHP)やフタル酸ジブチル (DBP) と同じマスイオンを持つことにあった。DART-TOF/MS ではイオン化が緩やかなためフラグメンテーションが起こりにくく、同じ分子量の化合物を識別することが難しいために生じる誤判定であり不可避と考えられる。また、一部の試料では DART-TOF/MS と GC/MS の検出感度の差により誤判定となった。これらについては判定基準を見直すことで改善される可能性がある。

さらに、玩具中の含有可塑剤の種類を推定することにも有用であった。

このように、玩具中のフタル酸エステルのスクリーニングとして DART-TOF/MS を用いることにより、GC/MS 測定を行う試料を減らすことは可能であるが、その効果は限定的であった。DART イオン化装置を既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。しかし、高価な装置であることを考えると新たに購入するのは必ずしも得策ではないと考えられた。

## E. 参考文献

- 1) 河村葉子、津田 博、平成 21 年厚生労働科学研究費補助金 乳幼児用玩具の規格基準に関する研究、欧州の改定玩具安全指令について、107-132 (2009)
- 2) EN 71-3, Safety of toys-Part 3: Migration of certain elements (1995)
- 3) 阿部 裕ら、DART-TOF/MS を用いたポリ塩化ビニル中の可塑剤の検索及びフタル酸エステルのスクリーニング法の検討、食品衛生学雑誌、**51**、160-169 (2010)
- 4) 阿部 裕ら、ポリ塩化ビニル製玩具中の可塑剤の実態調査 (2009 年)、食品衛生学雑誌、投稿中

## F. 健康被害情報

なし

## G. 研究発表

1. 論文発表  
なし
2. 学会発表  
1) 阿部 裕、山口未来、六鹿元雄、平原嘉親、河村葉子：DART-TOF/MS を用いた玩具中の可塑剤調査、第 47 回全国衛生化学技術協議会年会 (2010. 11)

## H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

## 器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質に関する研究

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 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

### 研究要旨

器具・容器包装及び玩具は合成樹脂、ゴム、金属など多様な材質で製造されており、材質に応じて様々な化学物質が残存する可能性がある。なかでも合成樹脂やゴム製品は劣化防止、機能向上などのために配合された各種添加剤、製造工程に由来する副生成物や分解物などがある。器具・容器包装が食品に接触する際に食品に移行してヒトに摂取されたり、玩具を口に入れたりなめたりすることにより、残存する化学物質がヒトを暴露する。これらの化学物質の多くは規格基準が設定されておらず、その実態も明らかでなく、器具・容器包装及び玩具の安全性を確保するためその実態を明らかにする必要がある。今回はポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物、並びにラミネートフィルム中のイソシアネート類及びアミン類について検討した。

平成19年度厚生労働科学研究において、ポリメタクリル酸メチル製品中にメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、トルエンなどの揮発性化合物が高濃度に残存することを報告した。今回はこれらの溶出傾向及び溶出量を明らかにするため、4種類の溶出溶媒（水、4%酢酸、20%エタノール及びヘプタン）を用いて溶出試験を行った。その結果、ポリメタクリル酸メチル製器具及び容器からの溶出量は、いずれの化合物も溶出溶媒に20%エタノールを用いた場合に最も高かった。4%酢酸や水における溶出量は低く、ヘプタンでは全く溶出しなかった。また、しょう油差し及び保存容器を用いて長期溶出試験を行ったところ、25℃で4週間後の溶出量はいずれも60℃で24時間の場合より低いか同等であった。ポリメタクリル酸メチル製品にアルコール性食品を入れて加温または長期間保存する場合には、揮発性化合物の食品への移行に注意が必要である。

ラミネートフィルムは複数の材質フィルムを貼り合わせたものであり、食品を充填してボイルやレトルトなど高温で使用されることも多い。そのため、接着剤原料であるイソシアネートモノマー類やその分解物であるアミン類が、材質に残存し食品に移行する可能性がある。そこで、国内で流通するラミネートフィルム製袋7検体を用い、イソシアネートモノマー類残存量、アミン類残存量及びそれらの溶出量を測定した。その結果、製品中には硬化剤に由来するイソシアネートモノマー類が残存していたが、その量は欧州の限度値の1/30以下と微量であった。また、アミン類の残存量もイソシアネートモノマー類と同程

度であった。さらに、各種食品擬似溶媒を用いアミン類の溶出量を測定したところ、ポイル及びレトルトなど高温で使用するフィルムからアミン類の溶出が見られた。しかし、それらの溶出量は欧州の限度値と比べ低く、最も高いものでも 1/25 以下であり、安全性に懸念はみられなかった。

研究分担者（平成 23 年 1 月 31 日まで）

平原嘉親：国立医薬品食品衛生研究所

研究協力者

大野浩之：名古屋市衛生研究所

井之上浩一：金城学院大学

金子令子、羽石奈穂子、小林真理

：東京都健康安全研究センター

岸 弘子、大森清美：神奈川県衛生研究所

石井里枝：埼玉県衛生研究所

福田敏之：長野県環境保全研究所

影山知子：静岡県環境衛生科学研究所

石川和子：静岡市環境保健研究所

伊藤裕子：愛知県衛生研究所

岸 映里：大阪市環境科学研究所

田中徳子：神戸市環境保健研究所

阿部 裕：国立医薬品食品衛生研究所

## ＜その1＞ポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物の溶出量調査

研究協力者 大野浩之 名古屋市衛生研究所

### A. 研究目的

平成19年度厚生労働科学研究において、食品用途に使用されるポリメタクリル酸メチル(PMMA)製品24検体中に残存する揮発性化合物を検索したところ、PMMAの原料モノマーであるメタクリル酸メチルをはじめ23化合物の残存が明らかとなった<sup>1)</sup>。このうち、標準品が入手でき、しかも比較的検出ピークが大きかった17化合物について、GC/MSにより定量を行った。その結果、メタクリル酸メチルが全ての試料から190~7,900 µg/g、アクリル酸メチルが23検体から26~810 µg/g、トルエンが15検体から2~1,300 µg/g 検出された。メタクリル酸メチルはPMMAの原料モノマー、その他は共重合体またはポリマー添加材の原料モノマー、原料モノマー中の不純物、樹脂製造工程で使用された溶剤などに由来すると推察された。

これら3種類の耐容一日摂取量(TDI)または無毒性量(NOAE)については、WHOがメタクリル酸メチルのTDIを1.2 mg/kg体重/日<sup>2)</sup>、食品安全委員会がトルエンのTDIを0.149 mg/kg体重/日<sup>3)</sup>、環境省がラットの経口暴露試験によるアクリル酸メチルのNOAEを5 mg/kg体重/日<sup>4)</sup>とそれぞれ設定している。一方、欧州委員会は2011年、食品に接触するプラスチック素材や製品に関する規制を改正し、モノマーや出発物質、添加剤な

どの化学物質に対して特定移行量制限(SML)を設定した<sup>5)</sup>。その設定値は、体重60 kgのヒトが一日食品1 kgを摂取し、その食品は移行量制限のある化学物質を放出する表面積6 dm<sup>2</sup> (600 cm<sup>2</sup>)の立方体の容器によって包装されると仮定され、食品1 kg当たりの最大許容量(mg)で表されている。3種類のなかでは、メタクリル酸メチル及びアクリル酸メチルのSMLが設定されており、メタクリル酸メチルはメタクリル酸及びその類縁エステルの合計量、アクリル酸メチルも同様にアクリル酸及びその類縁エステルの合計量として、ともに6 mg/kgとされている。

その他、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、2-メチルプロパナール、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、*trans*-3-ヘプテン、ヘプタン、*cis*-3-ヘプテン、*trans*-2-ヘプテン、*cis*-2-ヘプテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、2,4,4-トリメチル-2-ペンテン及び1-オクテンも検出されたが、それらの残存量はいずれも100 µg/g以下であった。

今回、残存量が明らかとなった化合物のうち、数百µg/g以上の残存が確認されたメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル及びトルエンに着目し、これらの溶出傾向及び溶出量を明らかにするため、水、4%酢酸、20%エタノール及びヘプタンの4種類の溶出溶媒を用いて溶出試験を行ったので報告する。

## B. 研究方法

### 1. 試料

平成 19 年度に調査した PMMA 製器具及び容器のうち、コップ 3 検体 (No.1、2 及び 4)、計量カップ 2 検体 (No.2 及び 4)、しょう油差し 4 検体 (No.1~4)、スパイス入れ 3 検体 (No.1~3)、調味料入れ 1 検体、保存容器 1 検体 (No.1)、オイルスプレー 1 検体の 15 検体を用いた。また、今回新たに保存容器 1 検体 (No.3) を購入し、合計で 16 検体とした。

### 2. 試薬及び標準溶液

メタクリル酸メチル (純度 99.8%以上)、アクリル酸メチル (純度 99.0%以上)、トルエン (純度 99.5%以上) : 以上東京化成工業(株) 製

エタノール (99.5)、クロロベンゼン、酢酸 : 特級 以上和光純薬工業(株)製

ヘプタン : 特級、高速液体クロマトグラフ用、環境分析用またはフタル酸エステル試験用 以上和光純薬工業(株)製及び関東化学(株)製

水 : Milli-Q Labo (Millipore 社製) により精製した純水

4%酢酸 : 酢酸 40 mL に水を加えて 1000 mL とした。

20%エタノール : エタノール (99.5) 200 mL に水を加えて 1000 mL とした。

各標準溶液 : メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル及びトルエン各 100 mg をエタノールで希釈して 100 mL とした (1000 µg/mL)。

混合標準溶液 : 標準溶液各 5 mL を混合し、エタノールで希釈して 50 mL とした (各 100

µg/mL)。

内標準溶液 : クロロベンゼン 100 mg をエタノールで希釈して 100 mL とした (1000 µg/mL)。

### 3. 装置及び器具

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) : 6890N Network GC System、5973 inert Mass Selective Detector、Agilent Technologies 社製

恒温水槽 : WH-10-CP 型、(株)ヒラサワ製

### 4. GC/MS 測定条件

カラム : DB-1 (内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1 µm)、Agilent Technologies 社製

カラム温度 : 40°C (7 min) - 20°C/min - 250°C (4 min)

注入口温度 : 200°C

トランスファーライン温度 : 250°C

イオン源温度 : 230°C

キャリアーガス : He、1.0 mL/min (定流量)

注入量 : 1 µL

スプリット比 : 1 : 50

イオン化電圧 : 70eV (EI モード)

測定モード : SIM

定量用イオン ( $m/z$ ) : メタクリル酸メチル 69 (ただし、溶出溶媒がヘプタンの場合は 100)、アクリル酸メチル 55、トルエン 91、クロロベンゼン (内標準) 112

### 5. 試験方法

試料を水でよく洗い、試料表面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 2 mL の割合の溶出溶媒を用いて、所定の溶

出条件で浸漬して溶出試験を行い、得られた溶出液を試験溶液とした。試験溶液 1 mL に対して内標準溶液 10  $\mu$ L を加えたのち、GC/MS により測定した。定量は、得られた定量用イオンのピーク面積を用い、別に作成した検量線から内標準法により行った。

溶出条件は、ヘプタンでは 25°C で 1、3、6 及び 24 時間、水、4%酢酸及び 20%エタノールでは 60°C で 30 分間、1 時間、3 時間、6 時間及び 24 時間とした。

また、しょう油差し (No.1~4) と保存容器 (No.1 及び 3) については最長 4 週間の長期溶出試験を併せて行った。しょう油差しは 4%酢酸、保存容器は 4%酢酸、20%エタノール及びヘプタンを用い、いずれも 25°C で 1 日、1 週間、2 週間及び 4 週間で溶出条件とした。

## 6. 検量線の作成

各溶出溶媒に混合標準溶液を適宜添加し、水、4%酢酸及びヘプタンでは 0.1~5.0  $\mu$ g/mL、20%エタノールでは 0.1~20  $\mu$ g/mL の検量線用標準溶液を調製した。この溶液各 1 mL に対して内標準溶液 10  $\mu$ L を加えたのち、GC/MS により測定した。得られた定量用イオンのピーク面積を用いて内標準法により検量線を作成した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 試料

前報<sup>1)</sup>において揮発性化合物の残存量が明らかとなったコップ、しょう油差し、保存容器など PMMA 製品を用いた。なお、前報により報告したこれらのメタクリル酸メチル、ア

クリル酸メチル及びトルエン残存量はそれぞれ 190~7,900  $\mu$ g/g、ND (< 10  $\mu$ g/g) ~810  $\mu$ g/g、ND (< 2  $\mu$ g/g) ~1,300  $\mu$ g/g であった。また、今回新たに購入した保存容器 No.3 の揮発性化合物の残存量は、メタクリル酸メチルが 530  $\mu$ g/g、アクリル酸メチルが 760  $\mu$ g/g 及びトルエンが 26  $\mu$ g/g であった (表 1)。

## 2. 溶出溶媒及び溶出条件

器具・容器包装の規格試験法<sup>6)</sup>では、蒸発残留物試験に用いる溶出溶媒は、合成樹脂製品に接触する食品の種類に応じて、油脂及び脂肪性食品ではヘプタン、酒類では 20%エタノール、その他の食品で pH 5 を超えるものでは水、pH 5 以下のものでは 4%酢酸を用いることが規定されている。その溶出条件は、ヘプタンでは 25°C で 1 時間、その他の溶出溶媒では 60°C で 30 分間 (ただし、水及び 4%酢酸では、試料の使用温度が 100°C を超える場合は 95°C で 30 分間) に定められている。

そこで、今回の揮発性化合物の溶出試験においては、様々な食品用途を想定し、各食品擬似溶媒の溶出量を把握するため、上記の 4 種類の溶出溶媒を用いて溶出試験を行った。また、溶出温度も蒸発残留物試験に準じた。ただし、溶出時間は、各揮発性化合物の溶出量を経時的に把握するため、規格試験法の規定時間 (ヘプタンでは 1 時間、その他の溶出溶媒では 30 分間) を最少とし、その後、ヘプタンでは 3、6 及び 24 時間、その他の溶出溶媒では 1、3、6 及び 24 時間とした。

長期溶出試験では、日常的に比較的長期間食品を入れて保存するしょう油差し及び保存

容器を用い、温度は室温を想定して 25°C、時間は 1 日、1 週間、2 週間及び 4 週間とし、経時変化を調査した。溶出溶媒は、製品の使用実態を考慮して、しょう油差しでは 4%酢酸、保存容器では 4%酢酸、20%エタノール及びヘプタンを用いた。

### 3. GC/MS 測定条件

カラム、カラム温度、注入口温度、トランスファーライン温度、イオン源温度、キャリアーガス、イオン化電圧は前報<sup>1)</sup>に準じた。各化合物の保持時間は、アクリル酸メチルが 9.9 分、メタクリル酸メチルが 12.3 分、トルエンが 13.5 分、クロロベンゼン (内標準) が 14.8 分であった。

前報では、材質中の残存量を測定するため、ヘッドスペース法を用いてヘッドスペースガス 0.5 mL をスプリット比 1 : 10 で GC/MS に注入した。しかし、今回は溶出試験のため試験溶液中の夾雑物が少ないことから、溶出溶媒 1  $\mu$ L を直接注入して 4 種類の溶出溶媒中の濃度を簡便に測定する方法を検討した。

水、4%酢酸及び 20%エタノールの水系溶媒では注入口インサート内の気化体積が有機溶媒に比べてかなり大きくなり、ピーク割れをおこす可能性があるため、スプリット比を 1 : 10 から 1 : 50 に変更した。その結果、カラムへの負荷量を抑えることができたため、いずれの水系溶媒においてもピーク割れは認められず、良好に測定することができた。

一方、ヘプタンでは、水系溶媒ほど気化体積が小さいためピーク割れは認められなかったが、メタクリル酸メチルピーク付近に

ヘプタン由来の不純物ピークが近接したため、これらの不純物ピークの影響を抑える目的で、スプリット比は上記と同様の 1 : 50 とした。

測定モードは、高感度測定が可能な SIM を用いた。定量用イオンは、各化合物のイオン強度が最も高かったイオンを選択し、メタクリル酸メチルは  $m/z$  69、アクリル酸メチルは  $m/z$  55、トルエンは  $m/z$  91、クロロベンゼンは  $m/z$  112 とした。ただし、溶出溶媒がヘプタンの場合、次項で示すようにメタクリル酸メチルの  $m/z$  69 はヘプタン由来の不純物ピークの影響により定量が不可能であったため、 $m/z$  100 を定量用イオンとした。しかし、 $m/z$  100 でも不純物ピークの影響を完全に排除することはできなかった。

### 4. 溶出溶媒用試薬の選択

GC/MS 測定において溶出溶媒中の妨害物質の存在を確認するため、各溶出溶媒について空試験を行った。水は Milli-Q Labo により精製した純水を、酢酸、エタノール及びヘプタンは和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いた。

その結果、水、4%酢酸及び 20%エタノールではいずれの化合物も全く妨害を受けなかった。一方、ヘプタンについては、最初に和光純薬工業(株)製の特級を使用したが、メタクリル酸メチルピークの近傍に不純物ピークによる妨害が認められ、またトルエンが 2.5  $\mu$ g/mL 混入していることも確認された。

そこで、ヘプタンについては、和光純薬工業(株)製の特級、高速液体クロマトグラフ用及び環境分析用試薬、関東化学(株)製の特級、高速液体クロマトグラフ用及びフタル酸エステ

ル試験用試薬の6種類を用い、メタクリル酸メチルに対する妨害ピークを調べた。その結果、妨害ピークはいずれの試薬でも認められたが、最も影響が少なかったのは和光純薬工業(株)製の特級試薬であった。一方、トルエンに関しては、和光純薬工業(株)製の特級及び全ての関東化学(株)製試薬から0.1~9.0 µg/mL検出され、和光純薬工業(株)製の高速液体クロマトグラフ用及び環境分析用試薬からは検出されなかった。

以上より、試験に使用するヘプタンは、アクリル酸メチル及びメタクリル酸メチル測定には和光純薬工業(株)製の特級試薬、トルエン測定には和光純薬工業(株)製の高速液体クロマトグラフ用試薬を選択した。

## 5. 内標準

内標準にはPMMA製品から検出されず、かつ夾雑成分による妨害を受けなかったクロロベンゼンを用いた。定量用イオンはイオン強度が最も大きい $m/z$  112を選択した。クロロベンゼンの保持時間は14.8分で、測定対象物質の保持時間(アクリル酸メチルが9.9分、メタクリル酸メチルが12.3分、トルエンが13.5分)と適度に離れ、各揮発性化合物の定量を妨害することがなかったことから、内標準として適していた。

## 6. 定量限界及び検量線

各揮発性化合物の定量限界は0.1 µg/mLであった。ただし、溶出溶媒にヘプタンを用いた場合のメタクリル酸メチルのみ0.5 µg/mLと他の物質より定量限界を高く設定した。こ

れは $m/z$  100を定量用イオンとしても試薬由来の不純物ピークの影響を完全には排除できなかったためである。

検量線は、溶出溶媒が水及び4%酢酸では0.1~5.0 µg/mL、20%エタノールでは0.1~20 µg/mLの範囲でいずれの揮発性化合物も良好な直線性を示した。また、ヘプタンでは、メタクリル酸メチルが0.5~5.0 µg/mL、アクリル酸メチル及びトルエンが0.1~5.0 µg/mLの範囲で良好な直線性を示した。

## 7. 溶出試験における揮発性化合物の溶出量

試料16検体の溶出試験の結果を表1に示した。

### 1) メタクリル酸メチル

メタクリル酸メチルは、水では10検体から、4%酢酸では14検体から、20%エタノールでは16検体全てから溶出した。しかし、ヘプタンではいずれの試料からも溶出しなかった。溶出量は、水及び4%酢酸では24時間後でも0.6 µg/mL以下と低かった。水と4%酢酸の溶出量を比較すると、同等かもしくは4%酢酸のほうが高かった。一方、20%エタノールでは24時間後の溶出量は0.3~9.1 µg/mLであり、そのうち5検体は5 µg/mL以上と高い値を示した。

20%エタノールでは、大部分の試料において30分間でもメタクリル酸メチルの溶出がみられ、溶出時間と共に溶出量が増加した。しかし、各試料中の残存量(190~7,900 µg/g)との間には明らかな相関は認められなかった。

食品衛生法では、PMMA製器具・容器包装に対して個別規格としてメタクリル酸メチル



の溶出試験が定められている。その規格値は、20%エタノールを用い 60℃で 30 分間の溶出条件で 15 µg/mL 以下と設定されている<sup>6)</sup>。今回の試験では、この溶出条件における各試料の溶出量は最高でも計量カップ No.2 及びしょう油差し No.3 の 0.7 µg/mL と規格値の約 1/20 であり、いずれの試料も食品衛生法の規格に適合していた。

### 2) アクリル酸メチル

アクリル酸メチルについても、ヘプタンではいずれの試料からも溶出しなかった。水及び 4%酢酸では 5 検体から溶出したが、溶出量は 24 時間後でも 0.1~0.3 µg/mL と低かった。

一方、20%エタノールでは、15 検体から溶出した。20%エタノールにおける 24 時間後の溶出量は、10 検体は 0.1~0.7 µg/mL と低かったが、しょう油差し No.4、スパイス入れ No.1 及び 2、保存容器 No.3、オイルスプレーの 5 検体は 2.3~3.7 µg/mL と高い値を示した。いずれも 30 分後にアクリル酸メチルが溶出しており、溶出時間と共に溶出量が増加することが確認された。これらの試料はいずれもアクリル酸メチル残存量が 600~810 µg/g と高い製品であり、残存量が高いものほど溶出量が高い傾向が認められた。

### 3) トルエン

トルエンは、水、4%酢酸及びヘプタンではいずれの試料からも溶出しなかった。一方、20%エタノールでは 3 検体から溶出し、24 時間後の溶出量は 0.2~1.5 µg/mL であった。これらの 3 検体はいずれもトルエン残存量が 400~1,300 µg/g と高い試料であった。

## 8. 長期溶出試験における揮発性化合物の溶出量

しょう油差し (No.1~4) 及び保存容器 (No.1 及び 3) を用いた長期溶出試験の結果を表 2 に示した。

しょう油差し 4 検体中 3 検体からはいずれの揮発性化合物も溶出しなかった。No.3 のメタクリル酸メチルだけが、4%酢酸で 4 週間後に溶出したが、溶出量は 0.1 µg/mL と微量であった。

保存容器でも、ヘプタンではいずれの揮発性化合物も溶出しなかった。4%酢酸では No.1 のメタクリル酸メチルと No.3 のアクリル酸メチルが 4 週間後に溶出したが、溶出量はそれぞれ 0.2 及び 0.1 µg/mL と低かった。一方、20%エタノールでは、No.3 のトルエンを除くほとんどの場合で溶出が認められた。4 週間後の溶出量は、No.1 のメタクリル酸メチルが 1.4 µg/mL と最も高く、それ以外は 0.1~0.3 µg/mL で 4%酢酸と同程度であった。これらの試料の溶出量を前記の溶出試験の結果と比較すると、いずれの場合も長期溶出試験のほうが低いか同等であり、溶出温度が 25℃の場合は長期間でも溶出量は少なかった。

## D. 結論

水、4%酢酸、20%エタノール及びヘプタンの 4 種類の溶出溶媒を用いて PMMA 製器具及び容器 16 検体の溶出試験を行い、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル及びトルエンの溶出量を調査した。これら 3 種類の溶出量はいずれも溶出溶媒に 20%エタノールを用いた場合に最も高かった。各化合物の残存量が数

百 µg/g 以上の試料について 60°C で 24 時間溶出したところ、メタクリル酸メチルが 0.3~9.1 µg/mL、アクリル酸メチルが 2.3~3.7 µg/mL、トルエンが 0.2~1.5 µg/mL 溶出した。一方、20%エタノール以外の溶出量は最高でも 4% 酢酸におけるメタクリル酸メチルの 0.6 µg/mL であり、水ではさらに低く、ヘプタンでは全く溶出しなかった。

60°C で 24 時間溶出後の試料を観察したところ、20%エタノールでは大部分の試料で樹脂のひび割れや劣化が観察された。これは、溶出試験において樹脂がエタノールにより分解したことによるものと考えられる。PMMA はエステル結合をもっており、メタノールやエタノールにより分解しやすいことが知られている。平成 20 年度厚生労働科学研究においても、PMMA は 95%エタノールで 60°C、30 分間溶出すると樹脂が溶解し、50%エタノールでは他の溶出溶媒と比べて不揮発性化合物の溶出量が増加することが報告されている<sup>7)</sup>。今回の 20%エタノールでも、高分子の分解が進行してひび割れや劣化が生じ、樹脂内部からの溶出量が増加したものと推測された。

長期溶出試験では、しょう油差し及び保存容器を用いて 25°C で 4 週間溶出を行ったが、溶出量は 20%エタノール溶出でメタクリル酸メチルの 1.4 µg/mL が最高であり、いずれも 60°C で 24 時間溶出の場合より低いか同等であった。また、長期溶出試験に用いた保存容器 2 検体は、20%エタノールで 4 週間溶出しても樹脂のひび割れや劣化は観察されなかった。すなわち、PMMA 製品では 25°C と温度が低い方が長期間であってもエタノール分解が起こ

りにくいものと推測された。

以上より、PMMA 製品からの揮発性化合物の溶出量は、欧州委員会の SML を下回っており食品衛生上特に問題ないと判断された。しかし、アルコール性食品を入れて加温または長期間保存すると、PMMA が劣化する可能性があり注意が必要である。

## E. 文献

- 1) 「平成 19 年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）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 総括・分担研究報告書」、p.55
- 2) WHO, IPCS, Methyl methacrylate, Concise International Chemical Assessment Document 4, (1998)
- 3) 食品安全委員会、トルエンの概要について、平成 20 年 11 月 12 日
- 4) 環境省、化学物質の環境リスク評価第 7 巻 第 1 編、平成 21 年 3 月
- 5) The European Commission, Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food, (2011)
- 6) 厚生省告示第 201 号、食品、添加物等の規格基準の一部改正について、平成 18 年 3 月 31 日
- 7) 「平成 20 年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）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 総括・分担研究報告書」、p.9

表1 溶出試験における揮発性化合物の溶出量

溶出条件	コップ No.1					コップ No.2						
	溶出量 (µg/mL)					溶出量 (µg/mL)						
	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間		
メタクリル酸メチル												
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2		
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.3	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.4		3,500
20%エタノール、60℃	0.2	0.4	1.1	1.7	3.7	0.4	0.7	2.0	2.8	6.6		
へプタン、25℃	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5		
アクリル酸メチル												
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		42
20%エタノール、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1		
へプタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
トルエン												
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		2
20%エタノール、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
へプタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
メタクリル酸メチル												
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.4		
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.6		7,900
20%エタノール、60℃	0.1	0.3	0.7	1.2	2.4	0.7	1.1	2.1	3.3	6.7		
へプタン、25℃	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5		
アクリル酸メチル												
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		150
20%エタノール、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1		
へプタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
トルエン												
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		370
20%エタノール、60℃	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
へプタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		

表1 続き

溶出条件	計量カップ No.4							残存量 ( $\mu\text{g/g}$ )
	溶出量 ( $\mu\text{g/mL}$ )							
	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	24時間	24時間	
メタクリル酸メチル								
水、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.3			
4%酢酸、60°C	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.6			3,200
20%エタノール、60°C	0.2	0.7	1.9	3.3	5.8			
ヘプタン、25°C	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5			
アクリル酸メチル								
水、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			
4%酢酸、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			26
20%エタノール、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2			
ヘプタン、25°C	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			
トルエン								
水、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			
4%酢酸、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<2
20%エタノール、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			2
ヘプタン、25°C	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			

溶出条件	しょう油差し No.3							残存量 ( $\mu\text{g/g}$ )
	溶出量 ( $\mu\text{g/mL}$ )							
	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	24時間	24時間	
メタクリル酸メチル								
水、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			
4%酢酸、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1			2,800
20%エタノール、60°C	0.1	0.1	0.5	1.0	2.7			
ヘプタン、25°C	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5			
アクリル酸メチル								
水、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			
4%酢酸、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			98
20%エタノール、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1			
ヘプタン、25°C	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			
トルエン								
水、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			
4%酢酸、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<2
20%エタノール、60°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			9
ヘプタン、25°C	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			