

201426050A

平成26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

DART-OT/MS および qNMR を用いた 迅速かつ簡易な可塑剤分析法の検討

総括研究報告書

平成27(2015)年3月

研究代表者 阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所

目 次

I. 総括研究報告書

DART-OT/MS および qNMR を用いた迅速かつ簡易な可塑剤分析法の検討・・・・・・・・・・1

阿部 裕

II. 研究成果の刊行に関する一覧表・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・40

DART-OT/MS および qNMR を用いた迅速かつ簡易な可塑剤分析法の検討

研究代表者 阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

合成樹脂やゴム等には様々な添加剤が使用されるが、その中でも柔軟性を付与するために添加される可塑剤は特に使用量が多い。そのため、合成樹脂やゴム製の器具・容器包装および乳幼児用玩具に含まれる可塑剤は、食品や唾液を介してヒトが摂取する可能性が高い。また、代表的な可塑剤であるフタル酸エステル（PAEs）の一部には毒性が疑われるものがあるため、我が国では、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（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）およびフタル酸ジイソデシル（DIDP）の6種のPAEsの乳幼児用玩具への使用が禁止されている。また最近では新たに開発された多種多様の可塑剤が製品に使用されつつある。そのため、製品中の可塑剤を分析し、使用実態を把握することはリスク管理および食品衛生上重要である。しかし、一般的な可塑剤の分析においては、試験溶液の調製およびGC/MSによる測定に時間がかかるうえ、精度よく定量することが困難である。さらに使用するガラス器具や分析装置を汚染しやすい。そこで本研究では、試験溶液の調製をせずに試料中の可塑剤のイオン化が可能なDARTイオン源に、MSおよびMS/MSの同時測定が可能なオービトラップ型質量分析計（OT/MS）を組み合わせたDART-OT/MSを用いて、可塑剤の簡易かつ迅速スクリーニング法を検討するとともに、SIトレーサブルな定量が可能な、quantitative NMR（定量NMR、qNMR）を用いた可塑剤の定量法を検討することとした。このうち本年度はDART-OT/MSを用いた可塑剤の簡易かつ迅速スクリーニング法の検討を行った。

代表的な可塑剤約40種類についてDART-OT/MS分析を行った。その結果、得られたMSスペクトルのみでほとんどの可塑剤の同定が可能であったが、異性体など同一組成の可塑剤の判別は困難であった。しかしDIBPとDBPを除き、MS/MSスペクトルにより判別が可能であることが明らかとなった。また可塑剤含有量が既知の試料を用いてDART-OT/MSによる同定法を評価した結果、6種のPAEsを有する試料を見逃すことなく検出可能であり、さらには主に使用されている可塑剤をほぼ正確に同定可能であった。また一試料あたりの分析時間はわずかに1分程度であった。このようにDART-OT/MSによる分析は迅速かつ簡便であり、ほぼ正確に可塑剤を同定可能であることから、可塑剤のスクリーニング法として優れた方法であると考えられた。

多種多様な可塑剤が使用される市販のポリ塩化ビニル（PVC）製玩具を対象に、DART-OT/MSを用いて使用可塑剤の実態調査を行った。その結果、17種類の可塑剤が検

出された。指定おもちゃには規制対象のPAEsの使用は認められず、指定外おもちゃへの使用頻度も約5年前の試料に比べ大幅に減少していた。しかし、一部の空気注入玩具やシール等の乳幼児が接触する可能性のある玩具ではPAEsが使用されており、注意が必要であった。一方その他の可塑剤では、DEHTP、ATBC、TBC、DINCHなどの使用が増加していたが、これまでPAEsの代替可塑剤として汎用されていたアジピン酸エステル(DINA)やDEHAの使用は減少していた。このように5年前の試料と比べても可塑剤の使用傾向は変わっていた。今後新たな可塑剤が使用される可能性もあることから、引き続き定期的な調査が求められる。

以上の研究成果は、我が国の器具・容器包装及び玩具の食品衛生行政の発展に大きく貢献するとともに、安全確保に大きく寄与するものと考えられる。

研究協力者

六鹿元雄、山口未来、大槻 崇、穂山 浩：

国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

合成樹脂やゴム等には様々な添加剤が使用されるが、その中でも柔軟性を付与するために添加される可塑剤は特に使用量が多く、例えば軟質ポリ塩化ビニル(PVC)製品では、最大で50%程度使用されるものもある^{1,4)}。そのため、合成樹脂やゴム製の器具・容器包装および乳幼児用玩具に含まれる可塑剤は、食品や唾液を介してヒトが摂取する可能性が高い。また、代表的な可塑剤であるフタル酸エステル(PAEs)の一部には毒性が疑われるものがあり⁵⁻⁷⁾、そのため我が国では、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(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)およびフタル酸ジイソデシル(DIDP)の6種のPAEsの乳幼児用玩具への使用が禁止されている(含有量として0.1%未満)⁸⁾。また最近では新たに開発された多種多様の可塑剤が製品に使用さ

れつつある^{2),4)}。そのため、製品中の可塑剤を分析し、使用実態を把握することはリスク管理および食品衛生上重要である。

一般に製品中の可塑剤は、製品試料から抽出して得られた試験溶液をガスクロマトグラフ/水素イオン化検出器(GC/FID)もしくはガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)を用いて測定し、同定もしくは定量する⁹⁾。しかし、抽出操作および測定に時間がかかるうえ、使用するガラス器具や分析装置を汚染しやすい。さらに共存するマトリックスの影響により、正確な定量が困難である。そのため、より迅速で簡易な、かつ精度よく定量できる可塑剤分析法の開発が求められている。

近年開発された実時間直接分析(direct analysis in real time, DART)イオン化装置は、ヘリウムガスをニードル電極の放電によりプラズマ化して励起状態の中性気体分子とし、これを試料に直接作用させることにより大気圧下で瞬時に目的物質をイオン化できる¹⁰⁾。この装置を質量分析計に接続したDART-MSは、試料をDARTイオン化装置と質量分析計の間にかざすだけで、前処理を行うことなく含有化合物のMSスペクトルを得ることがで

きる。液体や固体等の様々な試料の分析が可能であり、近年では、医薬品¹¹⁾、違法薬物¹²⁾、植物¹³⁾、培養細胞¹⁴⁾などへの適用例が報告されている。

また、quantitative NMR (定量 NMR、qNMR) 法は、¹H-NMR で観測される測定対象試料の各水素原子のシグナル面積値 (水素の数) を定量に利用する方法である。測定対象物質と同一の定量用標準品を必要とせず、国際単位系 (SI) にトレーサブルな絶対定量が可能であることから、これまでに食品中の添加剤分析などに利用されている^{15,16)}。

我々は以前の研究で、DART-MS を用いた PVC 製玩具中の可塑剤スクリーニング法を検討し、試料溶液の調製をせずに試料片を用いて含有可塑剤のおおよその推定が可能であることを報告した¹⁷⁾。しかしながら、同一分子量の可塑剤同士の判別が不十分であった。

そこで今年度は、MS/MS 測定が可能なイオントラップ型 MS であるオービトラップ (OT) /MS を DART イオン源に接続させた DART-OT/MS を用いた可塑剤の簡易かつ迅速スクリーニング法を検討した。さらに DART-OT/MS を用いて市販の PVC 製玩具約 500 検体の使用可塑剤実態調査を行った。

B. 研究方法

1. 試薬等

1) 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 和光純薬工業社製

2) 標準品

本研究で用いた可塑剤の化学名、略号、CAS

番号、分子式、分子量、販売元及び純度を表 1 に示した。なお、DINP には CAS 番号 28553-12-0 と 68515-48-0 の 2 種類があるが¹⁸⁾、本研究では主に流通している CAS 番号 28553-12-0 を用いた。

3) 標準溶液

可塑剤標準溶液：各可塑剤標準品 10 mg をとり、アセトンを加えて各 10 mL とした (各 1,000 µg/mL)。

DBP および DIBP 混合標準原液：DBP および DIBP 標準品 10 mg をとり、アセトンを加えて 100 mL とした (100 µg/mL)。

DBP および DIBP 混合標準溶液：DBP および DIBP 混合標準原液を 1 mL とり、アセトンを加えて 100 mL とした (1 µg/mL)。

2. 試料

1) スクリーニング法の評価用：

以前の研究⁴⁾により可塑剤含有量が既知の PVC 製玩具 25 検体。含有可塑剤および含有量は表 2 に示した。

2) 実態調査用：

PVC 製玩具 508 検体。これらは 2014 年 8 月~2015 年 1 月に東京都内、神奈川県内および茨城県内の乳幼児用品店、百貨店、スーパーマーケット、玩具店、百元ショップ等で購入した。

内訳は、指定おもちゃおよびその部品が 292 検体、指定おもちゃ以外の玩具 (指定外おもちゃ) およびその部品が 216 検体である。なお、「指定おもちゃ」とは、「乳幼児が接触することによりその健康を損なうおそれがあるものとして厚生労働大臣の指定するおもちゃ」のことで、例えば、乳幼児の口に接触することをその本質とするものや手に持って遊

表1 本研究で用いた可塑剤の化学名、略号もしくは製品名、CAS番号、分子式、分子量、販売元、純度およびDART-OT/MS測定において検出したイオンとその強度比

No.	化学名	略号もしくは製品名	CAS 番号	分子式	分子量	販売元*	純度	DART-OT/MSで検出されたイオンおよびその強度比**													
1	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	A	>99	195.07 (100)	163.04 (85)	196.07 (11)	164.05 (8)										
2	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	A	>98	223.10 (100)	177.06 (33)	149.03 (13)	224.10 (13)										
3	Di-n-propyl phthalate	DPP	131-16-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	250	A	>98	251.13 (100)	149.03 (51)	191.07 (17)	252.14 (16)										
4	Di-n-butyl phthalate	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	B	>99	279.16 (100)	149.03 (44)	280.17 (17)	205.09 (6)										
5	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	A	>98	279.16 (100)	149.03 (26)	280.17 (17)											
6	Di(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	282	A	>95	300.15 (100)	283.12 (78)	207.07 (18)	301.15 (16)	284.13 (12)	582.26 (9)								
7	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312	B	>99	313.15 (100)	330.18 (24)	149.03 (22)	314.15 (21)	91.06 (13)	642.32 (6)	331.18 (5)							
8	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	330	A	>99	331.20 (100)	149.03 (23)	332.20 (22)											
9	Diisooheptyl Phthalate	DIHP	41451-28-9	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	362	A	>95	363.26 (100)	364.26 (25)	149.03 (6)											
10	Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	B	>99	391.29 (100)	392.29 (27)	149.03 (11)	798.59 (7)										
11	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	B	>99	391.29 (100)	392.29 (27)	149.03 (19)											
12	Diisooctyl phthalate	DIOP	27554-26-3	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	C	>99	391.29 (100)	392.29 (26)	405.31 (15)											
13	Diisononyl phthalate	DINP	28553-12-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418	B	>98	419.32 (100)	420.33 (28)	421.33 (5)											
14	Dinonyl phthalate	DNP	84-76-4	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418	A	>95	419.32 (100)	420.33 (28)												
15	Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	446	A	-	447.35 (100)	448.36 (31)	461.37 (12)	449.36 (5)										
16	Di-n-propyl adipate	DPA	106-19-4	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230	A	>99	231.16 (100)	248.19 (33)	232.17 (13)	171.10 (10)										
17	Diisopropyl adipate	DIPA	6938-94-9	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230	A	>97	231.16 (100)	248.19 (28)	232.17 (13)											
18	Di-n-butyl adipate	DNBA	105-99-7	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258	A	>99	259.19 (100)	276.22 (27)	260.20 (15)	185.12 (6)										
19	Diisobutyl adipate	DIBA	141-04-8	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258	A	>99	259.19 (100)	276.22 (21)	260.20 (15)											
20	Dibenzyl adipate	DBA	2451-84-5	C ₂₀ H ₂₂ O ₄	326	A	>95	344.19 (100)	327.16 (39)	181.10 (25)	345.19 (22)	328.17 (8)									
21	Di-n-alkyl adipate (C=6, 8, 10)***	DAA			370	A	-	315.26 (100)	343.29 (51)	371.32 (41)	332.29 (38)	360.32 (21)	316.26 (20)	388.35 (17)	344.29 (11)	372.33 (10)	399.35 (9)				
22	Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370	A	>98	371.32 (100)	388.35 (38)	372.33 (24)	389.35 (9)	758.66 (6)									
23	Heptylnonyl adipate (C=7, 9)	HNA	68515-75-3	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370	A	-	371.32 (100)	343.29 (88)	388.35 (36)	399.35 (30)	360.32 (28)	372.33 (24)	344.29 (19)	416.38 (11)	389.35 (9)	400.36 (8)				
24	Di-n-octyl Adipate	DNOA	123-79-5	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370	D	>99	371.32 (100)	388.35 (27)	372.33 (24)	389.35 (7)										
25	Diisononyl adipate	DINA	33703-08-1	C ₂₄ H ₄₆ O ₄	398	B	-	399.35 (100)	416.38 (37)	400.36 (27)	417.38 (10)										
26	Diisodecyl adipate	DIDA	27178-16-1	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	426	A	-	427.39 (100)	444.41 (50)	428.39 (29)	445.42 (14)	441.40 (14)	458.43 (7)	413.37 (5)							
27	Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	314	B	>97	315.26 (100)	332.29 (41)	316.26 (20)	333.29 (8)	646.54 (5)									
28	Di(2-ethylhexyl) sebacate	DEHS	122-62-3	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	426	B	>95	427.39 (100)	444.41 (34)	428.39 (28)	445.42 (10)	443.38 (6)									
29	Neopentyl Glycol Dibenzoate	NPGDB	4196-89-8	C ₁₉ H ₂₆ O ₄	312	A	>98	313.15 (100)	330.18 (64)	191.11 (58)	314.15 (21)	331.18 (13)	105.04 (11)	642.32 (8)	192.11 (8)						
30	Triethylene glycol bis(2-ethylhexanoate)	TEGDEH	94-28-0	C ₂₂ H ₄₂ O ₆	402	E	>97	403.31 (100)	420.34 (70)	171.14 (31)	404.32 (25)	421.34 (17)	294.23 (9)	277.21 (7)							
31	Tributyl Citrate	TBC	77-94-1	C ₁₈ H ₃₂ O ₇	360	A	>98	361.23 (100)	378.26 (39)	362.23 (20)	379.26 (8)										
32	o-Acetyl tributyl citrate	ATBC	77-90-7	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	402	B	>90	403.24 (100)	404.24 (22)	420.27 (13)											
33	Cresyl diphenyl phosphate	CDP	26444-49-5	C ₂₀ H ₁₇ O ₄ P	340	A	>93	341.10 (100)	327.08 (93)	355.12 (43)	358.13 (34)	344.11 (32)	342.10 (20)	328.09 (18)	372.14 (15)	356.12 (10)	369.13 (9)				
34	Diphenyl 2-ethylhexyl phosphate	DPEHF	1241-94-7	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	362	A	>90	251.05 (100)	363.18 (61)	380.21 (58)	725.35 (20)	364.18 (13)	252.05 (13)	381.21 (13)	726.35 (9)	327.08 (6)	742.38 (6)				
35	Di(2-ethylhexyl) azelate	DEHZ	103-24-2	C ₂₅ H ₄₈ O ₄	412	B	>70	413.37 (100)	414.37 (27)	430.40 (26)	431.40 (7)										
36	Di-n-butyl maleate	DBM	105-76-0	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	228	A	>95	229.15 (100)	230.15 (13)												
37	2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol diisobutyrate	TMPD	6846-50-0	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	286	A	>97	304.25 (100)	287.23 (55)	199.17 (53)	305.26 (18)	288.23 (10)	111.12 (9)	200.18 (7)	590.47 (6)						
38	Diacetyl lauroyl glycerol (C=8, 10, 12, 14, 16, 18)***	DALG	30899-62-8	C ₁₉ H ₃₀ O ₆	358	A	-	159.07 (100)	236.12 (30)	293.23 (26)	376.28 (25)	243.16 (10)	320.21 (9)	404.31 (8)	160.07 (7)	327.26 (7)	271.20 (6)				
39	1,2,3,6-Tetrahydrophthalic Acid Di(2-ethylhexyl) Ester	DEHTHP	2915-49-3	C ₂₄ H ₄₂ O ₄	394	A	>97	395.32 (100)	396.33 (26)	153.06 (5)											
40	Bis(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	D	>98	391.28 (100)	408.31 (99)	279.16 (94)	167.03 (88)	781.56 (37)	409.31 (27)	392.29 (26)	782.57 (20)	405.26 (19)	280.16 (17)				
41	Bis(2-ethylhexyl) isophthalate	DEHIP	137-89-3	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	F	100	408.32 (100)	167.04 (55)	409.32 (27)	279.16 (20)	391.29 (15)	781.58 (6)								
42	Diisononyl 1,2-Cyclohexane dicarboxylate	DINCH	166412-73-8	C ₂₆ H ₄₆ O ₄	424	G	-	425.37 (100)	426.37 (28)	442.40 (5)											
43	Tris(2-ethylhexyl) Trimellitate	TOTM	3319-31-1	C ₃₃ H ₅₆ O ₆	546	A	>95	547.41 (100)	548.41 (37)	305.14 (11)	549.42 (7)	217.18 (5)									

*A) Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., B) Wako Pure Chemical Industries, Ltd., C) Aldrich Chemical Co., Inc., D) AK Scientific, Inc., E) Kanbo Chemical Co. Ltd., F) SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC., G) Provided by a plasticizer producing company.

**強度比が5%以上のもの(最大10)

***アルキル数が異なる炭素鎖を側鎖に有する類似体の混合物。分子量は主化合物について示した。

太字は分子イオンピークに相当するもの

表2 スクリーニング評価用試料および含有可塑剤

No	含有可塑剤(含有量%)*
1	DEHTP (51.2), DINP (0.48), TMPD (0.03)
2	ATBC (50.5), TBC (0.16), TMPD (0.11), DIBP (0.05)
3	ATBC (45.1), TBC (0.21), TMPD (0.19), DIBP (0.04)
4	TMPD (22.6), DEHA (10.3), TOTM (1.1), DINA (0.52), DPGDB (0.12)
5	DEHA (25.6), DINA (3.1), ATBC (0.55), TMPD (0.29), DEHS (0.08), DBS (0.04)
6	DIBP (21.7), DEHP (16.6), DINP (3.7), TBC (0.24), TMPD (0.13)
7	DEHP (27.0), DINP (0.44), TBC (0.16), TOTM (0.09)
8	TOTM (22.7), DEHTP (2.3)
9	DEHP (22.0), DIDP (1.0)
10	TOTM (29.3)
11	DALG (47.7), TMPD (3.3), DEHTP (0.98), DIBA (0.76), ATBC (0.21)
12	ATBC (18.0), DINA (14.2), TBC (0.26), DEHA (0.13), TMPD (0.10)
13	DINA (12.4), ATBC (12.1), TMPD (0.43), DBS (0.06), TBC (0.05)
14	ATBC (15.0), DINA (14.0), TMPD (0.11), TBC (0.08)
15	DINCH (16.3, ATBC (5.6)), TMPD (2.0)
16	TMPD (22.0), DINCH (15.4)
17	DINCH (21.4), DEHTP (16.8), TMPD (0.51)
18	NPGDEH (13.5), NPGDEH (6.9), NPGDB (6.4), TMPD (0.19)
19	DEHTP (32.6), TBC (6.6), TMPD (0.54)
20	DEHP (24.3), DIBP (2.49), DEHTP (0.13), DBP (0.12), DEHA (0.04)
21	DBP (25.6), TMPD (0.04)
22	DEHTP (23.8), DEHA (0.04), TMPD (0.04)
23	DEHP (12.1), DBP (0.05)
24	DINP (28.3), DEHP (2.0), BBP (0.24), TMPD (0.22), DBP (0.20), DEHA (0.18), DIBP (0.12)
25	DEHTP (21.0), DINP (0.28), DEHP (0.23)

* 阿部ら, 食品衛生学会(2012)における調査結果より引用

ぶ(玩弄する)ことで乳幼児が自ずと口に接触する(口に入れたり、舐めたりする)ことが考えられるものであり、主に対象年齢が6歳未満のものを指すことが多い²⁰⁾。玩具の種類別では、人形およびその部品 204 検体、ボール 66 検体、空気注入玩具 63 検体、風呂用玩具 54 検体、ストラップ類 38 検体、その他玩具(スポーツ用のボール、ビーチボール、なわとび、パズル、お面等) 83 検体である。代表的なものの写真を図1に示した。また玩具の種類、色、指定おもちゃもしくは指定外おもちゃの区別、対象年齢、製造国、含有可塑剤に関する表示およびST(Safety Toy)マークの有無を表3に示した。なお、STマークと

は(一社)日本玩具協会の自主基準である玩具安全(ST)基準に合格した製品に付されるマークである。

3. 装置および器具

DART イオン源 : DART-SVP (エーエムアール社製)

OT-MS : Q Exactive (ThermoFisher Scientific 社製)

GC/MS : 6890 (GC), 5975 (MSD) (Agilent Technologies 社製)

ガラスキャピラリー : 1.6×100(片封じ) (エーエムアール社製)



図1 代表的な玩具試料

表3 実態調査用玩具試料

試料番号	色	指定/指定外* 対象年齢	生産国	材質	ST**	
人形1	水色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形2	黒	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形3A	黄	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形3B	薄黄	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形4	グレー	○	6歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸エステル類)	有
人形5	ベージュ	○	3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
人形6	ベージュ	○	3歳以上	CHINA	PVC-DINP	無
人形7A	茶(塗:薄ピンク)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形7B	茶(塗:薄ピンク)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形7C	茶(塗:水色)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形7D	茶(塗:白)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形7E	茶(塗:茶)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形7F	茶(塗:濃ピンク)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形7G	茶(塗:茶)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形7H	茶(塗:白)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形7I	茶(塗:ベージュ)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形8A	ベージュ(塗:茶)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形8B	ベージュ(塗:水色)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形8C	ベージュ(塗なし?本体と同色)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形8D	ベージュ(塗:オレンジ)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形8E	ベージュ(塗:茶(斑点))	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形8F	ベージュ(塗:水色)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形8G	ベージュ(塗:赤ピンク(線))	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形9	ベージュ	○	6ヶ月以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
人形10	緑	○	6ヶ月以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
人形11	黄	○	6ヶ月以上	CHINA	PVC樹脂(非フタル酸系可塑剤使用)	有
人形12	茶	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形13	水色	○	4歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形14	黒	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形15	赤	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形16	グレー	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形17A	黄	×	6歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸エステル類)	無
人形17B	白	×	6歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸エステル類)	無
人形17C	白	×	6歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸エステル類)	無
人形17D	赤	×	6歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸エステル類)	無
人形17E	水色	×	6歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸エステル類)	無
人形18	ピンク	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形19A	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形19B	茶色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形20	茶	○	2歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(DEHP,DBP,BBP,DINP,DIDP,DNOP不使用。クエン酸使用)	有
人形21	ベージュ	○	2歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(DEHP,DBP,BBP,DINP,DIDP,DNOP不使用。クエン酸使用)	有
人形22	白	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形23A	ベージュ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形23B	ピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形24	ベージュ	×	7歳以上	CHINA	ATBC-PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
人形25	ベージュ	○	3歳以上	CHINA	ATBC-PVC	有
人形26	オレンジ	○	3歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
人形27A	緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形27B	薄緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形28	グレー	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形29	オレンジ	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形30	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形31	青	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形32	黒	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形33	緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形34	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形35	クロ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形36	茶	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形37	水色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形38	緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形39	金色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形40	茶色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形41	薄緑	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形42	肌色	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形43	白	○	6ヶ月以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
人形44	ピンク	○	6ヶ月以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
人形45	黄色	○	6ヶ月以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
人形46	黄色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形47	赤	○	3歳以上	CHINA	PVC	有

表3(続き) 実態調査用玩具試料

試料番号	色	指定/指定外*対象年齢	生産国	材質	ST**	
人形48	赤	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形49A	透明青	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形49B	ピンク	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形49C	クロ	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形49D	透明ピンク	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形49E	クロ	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形50A	緑	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50B	水色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50C	肌色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50D	茶色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50E	黄色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50F	オレンジ	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50G	白	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50H	濃い緑	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50I	薄茶色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形50J	赤	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形51	ベージュ	○	2歳以上	CHINA	PVC	無
人形52	紫	○	1.5歳以上	CHINA	PVC	?
人形53	茶	○	1.5歳以上	CHINA	PVC	?
人形54	茶	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形55	紫	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形56	グレー	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形57	黒	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形58	白	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形59A	オレンジ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形59B	ベージュ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形60A	青	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形60B	ベージュ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形61A	緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形61B	青	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形62	黄	○	6ヶ月以上	JAPAN	PVC樹脂(非フタル酸系可塑剤使用)	有
人形63A	黄色	○	3歳以上	JAPAN	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
人形63B	オレンジ	○	3歳以上	JAPAN	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
人形64	茶色	○	3歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	有
人形65	黄色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形66	白	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形67	ブルーグレー	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形68	ダーク黄緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形69	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形70	黄色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形71	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形72A	茶色	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形72B	赤	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形73A	赤	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形73B	緑	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形74	赤	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形75A	黄色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形75B	紫	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形76	黄色	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形77A	オレンジ	×	6歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形77B	青	×	6歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形78A	銀	×	6歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形78B	赤	×	6歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形78C	金	×	6歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形79A	赤	×	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形79B	グレー	×	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形79C	黒	×	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形80	白	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形81	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形82A	黒	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形82B	ピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形82C	青	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形82D	オレンジ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形82E	緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形82F	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形82G	茶色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形82H	紫	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形83A	茶色	×	6歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形83B	グレー	×	6歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有

表3(続き) 実態調査用玩具試料

試料番号	色	指定/指定外*	対象年齢	生産国	材質	ST**
人形83C	金色	×	6歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形84A	赤	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形84B	茶色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形85	白	○	4歳以上	CHINA	PVC	有
人形86A	青	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形86B	ベージュ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形87	黒	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形88	赤	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形89	チャコールグレー	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形90	薄緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形91	ベージュ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形92	濃紺	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形93	グレー	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形94	赤	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形95A	グレー	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形95A	赤紫	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形96	青	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形97	黒or赤	○	3歳以上	INDONESIA	PVC	有
人形98	茶色	○	3歳以上	INDONESIA	PVC	有
人形99	黒	○	4歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形100A	肌色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形100B	茶色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形100C	黄色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形100D	紺	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形101A	水色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形101B	青	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形102A	ピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形102B	赤	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
人形103	黄色	○	6ヶ月以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
人形104A	肌色	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形104B	ピンク	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形104C	黄色	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形104D	水色	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形105	茶色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
人形106	ピンク	○	2歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	有
人形107	茶色	○	2歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	有
人形108A	濃いピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形108B	薄いピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形109A	濃いピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形109B	薄いピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形109C	黄緑	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形109D	水色	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形110	ピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法・ST基準対応可塑剤使用)	有
人形111	水色	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形112	白	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形113A	茶	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形113B	黄	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形114	黄	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形115	水色	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形116A	肌色	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形116B	薄黄色	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形117A	水色	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形117B	茶	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形118A	茶	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形118B	オレンジ	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形119A	白	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形119B	紫	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形120	グレー	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形121A	白	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形121B	黄緑	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形122	赤	○	2歳以上	CHINA	PVC	有
人形123A	茶	○	8ヶ月以上	CHINA	PVC	有
人形123B	赤	○	8ヶ月以上	CHINA	PVC	有
人形124	白	○	3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
人形125	白	○	3歳以上	CHINA	PVC(食品衛生法対応可塑剤使用)	有
人形126	茶	○	3歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	有
ボール1	ピンク	○	1.5歳以上	CHINA	ABS,PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール2A	ベージュ	○	1.5歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール2B	黒	○	1.5歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有

表3(続き) 実態調査用玩具試料

試料番号	色	指定/指定外*対象年齢	生産国	材質	ST**
ボール2C	オレンジ	○ 1.5歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール3A	緑	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール3B	透明(空気栓)	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール4A	赤	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール4B	白	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール4C	緑	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール4D	黄	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール4E	透明紫(空気栓)	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール5A	透明	× 6歳以上	CHINA	塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール5B	ネイビー	× 6歳以上	CHINA	塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール5C	透明(空気栓)	× 6歳以上	CHINA	塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール6A	青	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール6B	茶	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール6C	透明(空気栓)	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール7A	白	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール7B	透明(空気栓)	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール8A	透明	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール8B	透明(空気栓)	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール9	緑	○ 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール10	ベージュ(オレンジ??)	○ 3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール11	蛍光イエロー	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール12	金	× -	JAPAN	PVC(非フタル酸素材)	無
ボール13	ピンク	× -	JAPAN	PVC(非フタル酸素材)	無
ボール14	緑	× -	JAPAN	PVC(非フタル酸素材)	無
ボール15A	オレンジ	× 6歳以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸可塑剤使用)	無
ボール15B	透明(空気栓)	× 6歳以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸可塑剤使用)	無
ボール16A	青	○ 3歳以上	CHINA	ATBC-PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール16B	緑	○ 3歳以上	CHINA	ATBC-PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ボール17A	(半透明)ピンク	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール17B	(半透明)黄	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール17C	(半透明)緑	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール18A	オレンジ	× 3歳以上	CHINA	PVC	有
ボール18B	透明	× 3歳以上	CHINA	PVC	有
ボール19A	オレンジ	○ 1.5歳以上	JAPAN	PVC	有
ボール19B	ピンク	○ 1.5歳以上	JAPAN	PVC	有
ボール19C	緑	○ 1.5歳以上	JAPAN	PVC	有
ボール20A	水色	○ 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール20B	透明(プリント有)	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール20C	透明(空気栓)	× 3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール21A	ベージュ	○ 3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール21B	透明(空気栓)	○ 3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール22	水色	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC	不明
ボール23A	白	× 不明	不明	PVC	不明
ボール23B	黄	× 不明	不明	PVC	不明
ボール23C	赤	× 不明	不明	PVC	不明
ボール24A	緑	× 不明	不明	PVC	不明
ボール24B	ピンク	× 不明	不明	PVC	不明
ボール24C	黄	× 不明	不明	PVC	不明
ボール25A	赤	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール25B	黄色	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール25C	水色	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール26A	ピンク	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール26B	オレンジ	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール26C	黄緑	× 6歳以上	CHINA	PVC	無
ボール27	オレンジ	× 6歳以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸可塑剤使用)	無
ボール28A	白	× 6歳以上	JAPAN	PVC	無
ボール28B	黄色	× 6歳以上	JAPAN	PVC	無
ボール28C	赤	× 6歳以上	JAPAN	PVC	無
ボール29A	白	× 6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ボール29B	オレンジ	× 6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ボール29C	白	× 6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ボール30	赤	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
ボール31	黄	○ 1.5歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
空気1A	茶	○ 3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
空気1B	ベージュ	○ 3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
空気1C	赤	○ 3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
空気1D	透明(空気栓)	○ 3歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
空気2A	水色	× 6歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無
空気2B	黒	× 6歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無

表3(続き) 実態調査用玩具試料

試料番号	色	指定/指定外*	対象年齢	生産国	材質	ST**
空気2C	透明(空気栓)	×	6歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無
空気3A	透明	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気3B	オレンジ	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気3C	透明(空気栓)	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気4A	透明	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気4B	ピンク	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気4C	透明(空気栓)	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気5A	緑	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸)	無
空気5B	透明青(空気栓)	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸)	無
空気6A	黄	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
空気6B	青	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
空気6C	透明(プリント有)	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
空気6D	透明(空気栓)	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
空気7A	白	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無
空気7B	青	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無
空気7C	空気栓	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無
空気8A	透明	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
空気8B	白	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
空気8C	透明(空気栓)	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
空気9A	赤	×	6歳以上	CHINA	非フタル酸PVC	無
空気9B	透明(空気栓)	×	6歳以上	CHINA	非フタル酸PVC	無
空気10A	赤	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
空気10B	ページュ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
空気10C	茶	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
空気10D	透明(空気栓)	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
空気11A	白	×	-	CHINA	PVC	有
空気11B	ピンク	×	-	CHINA	PVC	有
空気11C	透明(空気栓)	×	-	CHINA	PVC	有
空気12A	黒	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気12B	透明	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気13A	青	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気13B	赤	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気13C	グレー	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気13D	茶色	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気13E	透明	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気14A	赤色	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気14B	水色	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気14C	透明	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸可塑剤使用)	無
空気15A	赤	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
空気15B	青	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
空気15C	白	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
空気15D	透明	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
空気16A	赤	×	6歳以上	CHINA	非フタル酸PVC	無
空気16B	白	×	6歳以上	CHINA	非フタル酸PVC	無
空気16C	黒	×	6歳以上	CHINA	非フタル酸PVC	無
空気16D	肌色	×	6歳以上	CHINA	非フタル酸PVC	無
空気16E	透明	×	6歳以上	CHINA	非フタル酸PVC	無
空気17A	赤	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気17B	白	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気17C	オレンジ	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気17D	黒	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気17E	透明	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気18A	赤	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気18B	白	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気18C	透明	×	7歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
空気19A	透明青	○	2歳以上	CHINA	PVC	無
空気19B	透明	○	2歳以上	CHINA	PVC	無
風呂1A	黄色	○	1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
風呂1B	ピンク	○	1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
風呂1C	緑	○	1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
風呂2	黄色	○	6ヶ月以上	CHINA	PVC	無
風呂3	緑	○	3歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(環境ホルモン疑惑物質のフタル酸エステルは不使用。クエン酸使用)	有
風呂4	黄	○	3歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
風呂5A	黄	○	1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
風呂5B	ピンク	○	1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
風呂5C	緑	○	1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有
風呂6A	黒	○	4ヶ月以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸可塑剤使用)	無
風呂6B	水色	○	4ヶ月以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸可塑剤使用)	無
風呂6C	黄	○	4ヶ月以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸可塑剤使用)	無

表3(続き) 実態調査用玩具試料

試料番号	色	指定/指定外*対象年齢	生産国	材質	ST**	
風呂6D	ピンク	○ 4ヶ月以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸可塑剤使用)	無	
風呂7	黄	○ 3歳以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無	
風呂8A	黄	○ 3歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無	
風呂8B	水色	○ 3歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無	
風呂8C	ピンク	○ 3歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無	
風呂9A	オレンジ	○ 10ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂9B	赤	○ 10ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂10A	ベージュ	○ 10ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂10B	白	○ 10ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂11A	赤	○ 2歳頃～	CHINA	非フタル酸ポリ塩化ビニール	無	
風呂11B	黄	○ 2歳頃～	CHINA	非フタル酸ポリ塩化ビニール	無	
風呂11C	青	○ 2歳頃～	CHINA	非フタル酸ポリ塩化ビニール	無	
風呂12A	白	○ 6ヶ月頃～	CHINA	非フタル酸ポリ塩化ビニール	無	
風呂12B	黄	○ 6ヶ月頃～	CHINA	非フタル酸ポリ塩化ビニール	無	
風呂12C	赤	○ 6ヶ月頃～	CHINA	非フタル酸ポリ塩化ビニール	無	
風呂13A	赤	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有	
風呂13B	グレー	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有	
風呂13C	オレンジ	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有	
風呂13D	透明オレンジ	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有	
風呂13E	透明	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有	
風呂14A	オレンジ	○ 6ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂14B	紫	○ 6ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂14C	青	○ 6ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂14D	水色	○ 6ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂14E	黄	○ 6ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂14F	緑	○ 6ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂14G	赤	○ 6ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂14H	茶	○ 6ヶ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂15A	オレンジ	○ 18ヵ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂15B	黄	○ 18ヵ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂15C	青	○ 18ヵ月以上	CHINA	PVC	無	
風呂16	黄	○ 3歳以上	CHINA	PVC	有	
風呂17	黄緑	○ 0ヶ月以上	CHINA	塩化ビニル樹脂(非フタル酸)	無	
風呂18A	白	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有	
風呂18B	黄色	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有	
風呂18C	ピンク	○ 1.5歳以上	CHINA	PVC樹脂(食品衛生法ST基準対応可塑剤使用)	有	
風呂19A	ピンク	×	-	CHINA PVC	無	
風呂19B	青	×	-	CHINA PVC	無	
風呂19C	紫	×	-	CHINA PVC	無	
風呂19D	オレンジ	×	-	CHINA PVC	無	
風呂19E	黄緑	×	-	CHINA PVC	無	
風呂20	黄	×	6歳以上	-	塩化ビニル樹脂	無
ストラップ1	白	×	-	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ストラップ2	白	×	-	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ストラップ3	ピンク	×	-	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ストラップ4	緑	×	-	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ストラップ5	黄	×	-	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ストラップ6	白	×	14歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無
ストラップ7	黄	×	14歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無
ストラップ8	グレー	×	-	CHINA	ATBC-PVC	無
ストラップ9	白	×	7歳以上	CHINA	ATBC-PVC	無
ストラップ10A	黄	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ11	黄	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ12	黄	×	6歳以上	CHINA	ATBC-PVC	無
ストラップ13	透明ピンク	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ14	透明グレー	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ15	透明黄色	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ16A	透明	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ16B	透明茶色	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ17	透明ピンク	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ18	透明青	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ19	透明茶色	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ20	透明赤	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ21	透明紫	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ22	透明青	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ23	透明黄色	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ24	透明青	×	15歳以上	CHINA	PVC	無
ストラップ25	黒	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
ストラップ26	黒	×	6歳以上	CHINA	PVC	有

表3(続き) 実態調査用玩具試料

試料番号	色	指定/指定外*	対象年齢	生産国	材質	ST**
ストラップ27	黒	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
ストラップ28	黒	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
ストラップ29	白	×	14歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無
ストラップ30	白	×	14歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無
ストラップ31	茶	×	-	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
ストラップ32A	白	×	14歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無
ストラップ32B	黒	×	14歳以上	CHINA	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	無
ストラップ33	白	×	-	-	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
ストラップ34	黒	×	-	CHINA	ATBC-PVC	無
ストラップ35	黒	×	6歳以上	-	PVC	無
ストラップ36	黄	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他1	白	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
その他2	半透明オレンジ	×	6歳以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無
その他3A	オレンジ	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他3B	グレー	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他4A	ピンク	×	-	CHINA	PVC	無
その他4B	グレー	×	-	CHINA	PVC	無
その他4C	水色	×	-	CHINA	PVC	無
その他4D	紫	×	-	CHINA	PVC	無
その他4E	オレンジ	×	-	CHINA	PVC	無
その他4F	緑	×	-	CHINA	PVC	無
その他5A	透明緑	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5B	緑	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5C	透明ピンク	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5D	薄ピンク	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5E	濃ピンク	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5F	赤	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5G	白	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5H	透明青	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5I	青	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5J	紫	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他5K	黄	○	3歳以上	JAPAN	PVC(玩具安全基準適合可塑剤使用)	有
その他8	肌色	○	3歳以上	CHINA	PVC(硬質)	有
その他9	肌色	○	3歳以上	CHINA	PVC(硬質)	有
その他10	肌色	○	3歳以上	CHINA	PVC(硬質)	有
その他11	グレー	○	3歳以上	CHINA	PVC(硬質)	有
その他12	白	○	3歳以上	VIETNAM	PVC(硬質)	有
その他13	透明	○	3歳以上	CHINA	PVC(硬質)	有
その他14	透明	○	3歳以上	CHINA	PVC(硬質)	有
その他15	透明黄色	○	3歳以上	VIETNAM	PVC(硬質)	有
その他16	透明オレンジ	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
その他17	白	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル樹脂	無
その他18A	赤	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18B	黄色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18C	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18D	水色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18E	濃いピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18F	薄いピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18G	黄緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18H	紫	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18I	透明黄緑	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18J	透明ピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他18K	透明青	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他19	透明オレンジ	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他20A	赤紫	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他20B	黄色	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他20C	緑	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他20D	水色	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他20E	紫	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他21	各色	×	6歳以上	TAIWAN	塩化ビニル樹脂(非フタル酸系可塑剤使用)	無
その他22	各色	×	6歳以上	CHINA	PVC	有
その他23	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他24	白	×	7歳以上	CHINA	PVC(非フタル酸系可塑剤使用)	無
その他25	ピンク	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他26	水色	○	3歳以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(非フタル酸系可塑剤使用)	無
その他27	黄色	○	3歳以上	CHINA	PVC	有
その他28	青紫	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニール	無
その他29	ピンク	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニール	無
その他30	透明青	×	6歳以上	JAPAN	PVC	有

表3(続き) 実態調査用玩具試料

試料番号	色	指定/指定外*	対象年齢	生産国	材質	ST**
その他31	赤	×	6歳以上	CHINA	ポリ塩化ビニル(硬質)	無
その他32	黄色	○	3歳以上	JAPAN	PVC(硬質)	有
その他33	黒	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他34A	赤	×	8歳以上	CHINA	PVC	有
その他34B	白	×	8歳以上	CHINA	PVC	有
その他34C	黒(切ったら白だった)	×	8歳以上	CHINA	PVC	有
その他35A	ページュ	×	8歳以上	CHINA	PVC	有
その他35B	青(切ったら白だった)	×	8歳以上	CHINA	PVC	有
その他35C	透明茶	×	8歳以上	CHINA	PVC	有
その他36	青	×	6歳以上	THAILAND	ポリ塩化ビニル	無
その他37	蛍光ピンク	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他38	黄色	×	6歳以上	CHINA	PVC	無
その他39	ピンク	×	5歳以上	CHINA	塩化ビニル	無
その他40A	透明	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル	無
その他40B	ピンク	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル	無
その他41A	透明	×	6歳以上	JAPAN	塩化ビニール	無
その他41B	蛍光黄色	×	6歳以上	JAPAN	塩化ビニール	無
その他42A	透明	×	6歳以上	JAPAN	PVC	有
その他42B	オレンジ	×	6歳以上	JAPAN	PVC	有
その他43	透明の中にピンク・黄・緑等	×	-	CHINA	ポリ塩化ビニル	無
その他44A	赤	×	6歳以上	JAPAN	PVC	無
その他44B	白	×	6歳以上	JAPAN	PVC	無
その他45	白	○	3歳以上	CHINA	PVC(フタル酸を含まない)	無
その他46	黄	○	0歳以上	CHINA	PVC	無
その他47	白	○	3歳以上	CHINA	PVC	有

*○: 指定おもちゃ, ×: 指定外おもちゃ

**ST: Safety Toy(一般社団法人 日本玩具協会の自主基準である玩具安全基準に合格した証明)

-: 記載なし

4. DART-OT/MS による測定

1) DART 測定条件

イオン源温度: 250°C

ガス: ヘリウム (流速 3.5 mL/min)

測定モード: ポジティブモード

2) OT/MS 測定条件

キャピラリー温度: 200°C

キャピラリー電圧 25 V

チューブレンズ電圧: 120 V

スキマー電圧: 26 V

スプレイ電圧: 1 kV

シースガス流量: 0

AUX ガス流量: 0

スイープガス流量: 0

測定方法: Full MS および Targeted-MS²
(MS/MS)Full MS および Targeted-MS² 測定条件: 表 4

3) 測定方法

測定方法を図 2 に図示した。可塑剤標準溶液はガラスキャピラリーの先端に溶液を付着させ、また PVC 製玩具は約 1~2 mm 幅の小片としてピンセットでつまみ、DART イオン源と OT/MS の間に約 5 秒間かざした。これを 3 回繰り返した。ただし、測定日毎に試料測定前に装置のキャリブレーションを行った。

4) データ解析

繰り返し測定により得られたトータルイオンクロマトグラフのうち最大のピークを選択し、このピークを平均化して MS スペクトルを得た。また、このピークの前後約 5 秒間 MS スペクトルをバックグラウンドとして減算した。

一例として、風呂用玩具 5a を DART-OT/MS 分析に供した際のトータルイオンクロマトグラムおよびバックグラウンド減算後の MS スペクトルを図 3 に示した。

表4 DART-OT/MS 測定条件

MS測定条件		
一般条件 (General)		
Polarity		positive
In-source CID		0.0 eV
MS 条件 (Full-MS)*		
Microscans		1
Resolution		70000
AGC target		3.00E+06
Maximum IT		200 ms
Scan range (m/z)		100 - 1500
Spectrum data type		Profile
MS/MS 測定条件		
一般条件 (General)		
Polarity		positive
In-source CID		0.0 eV
Default charge state		2
Inclusion		on
MS/MS 条件 (Targeted-MS ²)		
Microscans		2
Resolution		17500
AGC target		2.00E+06
Maximum IT		100 ms
MSX count		1
Isolation window		4.0 m/z
Fixed first mass		-
NCE		35
Stepped NCE		-
Spectrum data type		Profile
Target および CE (inclusion list)		
Target m/z	CE (%)	目的
205.0896*	40	DBP or DIBP の検出
231.1586	10	DPA と DIPA の判別
259.1899	10	DNBA と DIBA の判別
279.1639*	10	DBP or DIBP の検出
313.1487*	30	BBP の検出
371.3152	10	DEHA と DNOA の判別
391.2912*	10	DEHP, DNOP, DIOP,
408.3181*	10	DEHTP, DEHIP の判別
419.3150*	40	DINP と DNP の判別
427.3778	10	DIDA と DEHS の判別
447.3547*	20	DIDP の検出

*常時測定

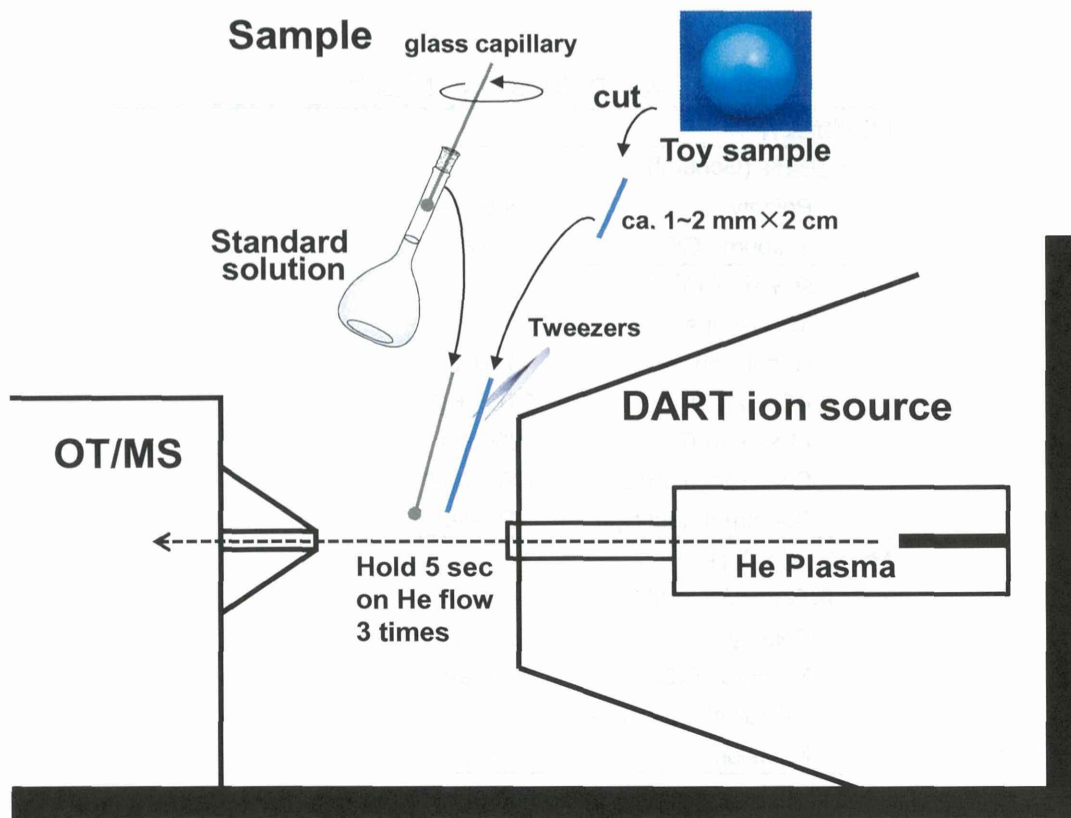


図2 DART-OT/MS 分析の模式図

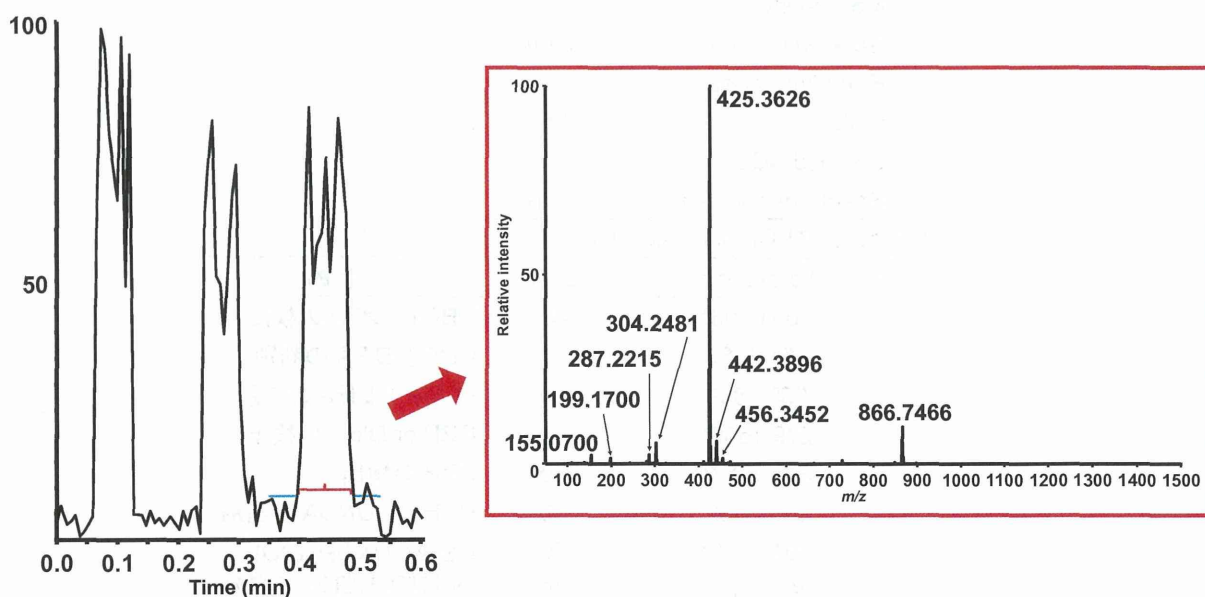


図3 風呂用玩具 5a の総イオンクロマトグラム(左)およびフルマススペクトル(右)
 (左) 試料を DART イオン源と OT/MS の間に約 5 秒間かざし、これを3回繰り返し得られた総イオンクロマトグラム
 (右) 0.5 分の最大のピーク(赤線)を平均化したマススペクトルから前後約 5 秒間のピーク(青線部分)を減算して得られたフルマススペクトル

4. GC/MS による DBP および DIBP の含有量確認

1) 試験溶液の調製

細切した試料 0.5 g を 50 mL 容共栓付き三角フラスコにとり、アセトン・ヘキサン混液 (3 : 7) 30 mL を加え、栓をしたのち 40°C で一晩静置した。ろ紙ろ過後、ろ液及びアセトンによる洗液を 50 mL 容メスフラスコに合わせ、アセトンで 50 mL に定容し、これを抽出液とした。抽出液をアセトンで 10 倍希釈したものを試験溶液とし GC/MS により測定した。

2) GC/MS 測定条件

カラム : DB-5MS (30 m×0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm, Agilent Technologies 社製)

カラム温度 : 100°C → 20°C/min → 320°C (10 min)

注入口温度 : 250°C

トランスファーライン温度 : 280°C

キャリアーガス : ヘリウム 1.0 mL/min (定流量)

注入量 : 1.0 μL

イオン化電圧 : 70 eV

測定モード : SIM

定量イオン (m/z) : 149 (DBP, DIBP)

3) DBP および DIBP の含有量確認

試験溶液および DBP および DIBP 混合標準溶液を GC/MS で測定し、それぞれのピーク面積を比較した。試験溶液におけるピーク面積が標準溶液のピーク面積よりも大きかった場合は、試料中の DBP および DIBP 含有量が 0.1% 以上であると判断した。

C. 研究結果と考察

1. DART-OT/MS を用いたスクリーニング法の検討

1) MS スペクトルによる判別

図 4 に代表的な可塑剤標準品の MS スペクトルを、表 1 に検出されたイオンのうち相対強度比が 5% 以上のものを強度順に最大 10 個示した。

DART によるイオン化は緩和であることからフラグメントイオンは生じにくく、観察されるイオン数は少ない¹⁰⁾。したがって、最も高強度なベースイオンとして検出されるのはほとんどの可塑剤でプロトン付加体の分子イオン ($[M+H]^+$) である^{13), 15)}。本研究においても可塑剤 43 種類中 35 種類のベースイオンは $[M+H]^+$ であった (表 1)。さらに、この 35 種類のうち、6 種類 (DIHP, DNP, DINP, DBM, DEHTHP および DINCH) では相対強度比が 10% 以上のイオンは $[M+H]^+$ の同位体イオン ($[M+1+H]^+$) のみであり、非常にシンプルな MS スペクトルであった。また残り 29 種類では $[M+H]^+$, $[M+1+H]^+$ の他にアンモニア付加イオン ($[M+NH_4]^+$) やフラグメントイオンが確認された。

$[M+H]^+$ 以外のイオンをベースイオンとする 8 種類の可塑剤のうち 4 種類 (DMEP, DBA, TMPD および DEHIP) はベースイオンが $[M+NH_4]^+$ 、3 種類 (DPEHF, DEHTP, DALG) はフラグメントイオンに相当するものであった。残り 1 種類の DAA は炭素数 6, 8, 10 の直鎖脂肪酸が 2 個ずつアジピン酸とエステル結合した 6 種類の化合物の混合物であるため、ベースイオンは炭素数 6 の直鎖脂肪酸が 2 つ結合したアジピン酸ジヘキシル (分子量: 314) の $[M+H]^+$ に相当するものであった。

以上のように、ほとんどの可塑剤で $[M+H]^+$ もしくは $[M+NH_4]^+$ が検出された。したがって、得られた MS スペクトルから化合物の精

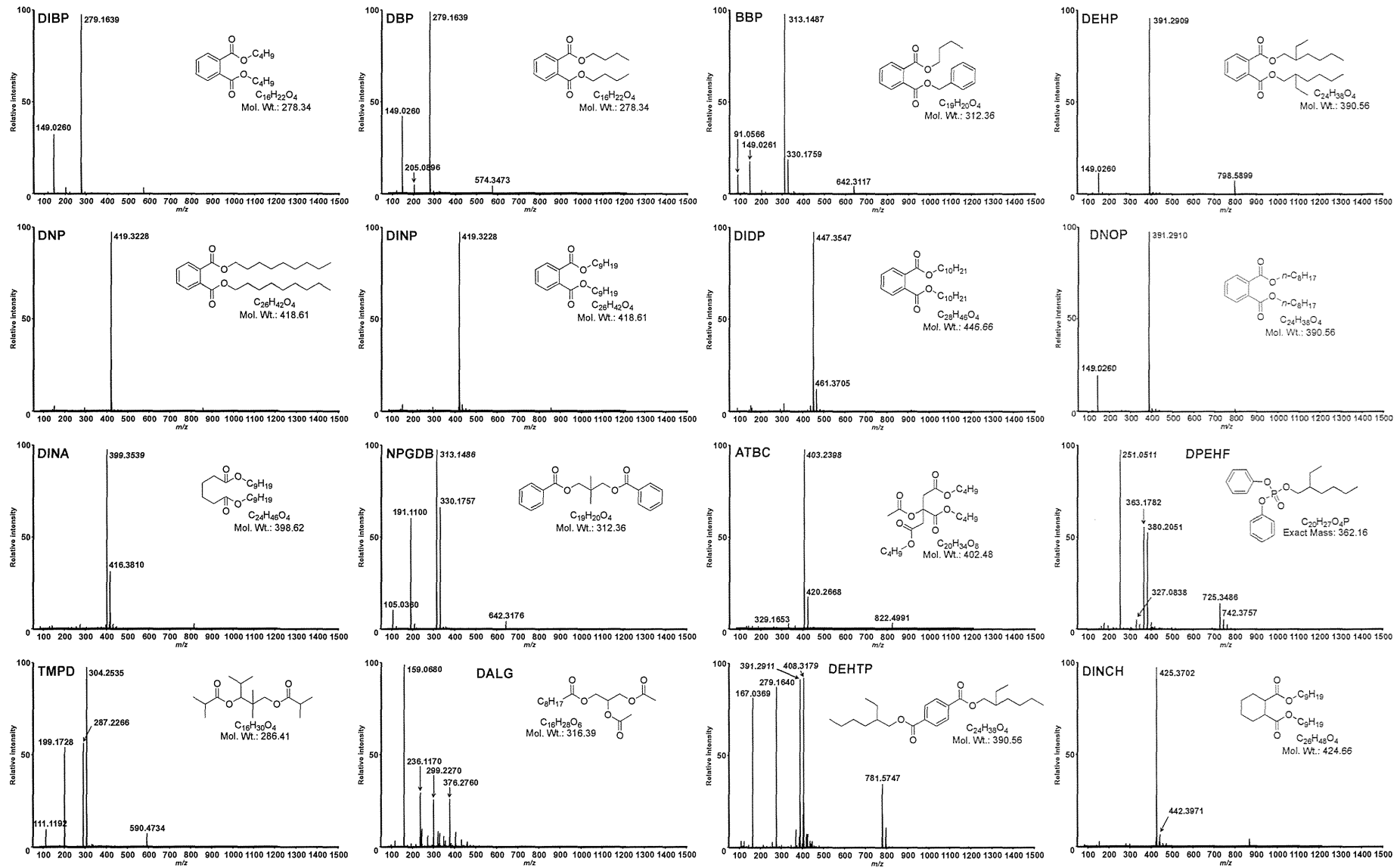


図4 代表的な可塑剤 16 種類の標準品の MS スペクトルと構造