

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

. 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

. 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、DEHP、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の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、穠山 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<sup>1-4)</sup>。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<sup>5-7)</sup>、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）<sup>8)</sup>。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<sup>2),4)</sup>。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<sup>9)</sup>。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<sup>10)</sup>。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<sup>11)</sup>、違法薬物<sup>12)</sup>、植物<sup>13)</sup>、培養細胞<sup>14)</sup>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、<sup>1</sup>H-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に、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<sup>15,16)</sup>。

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<sup>17)</sup>。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<sup>18)</sup>、<sup>19)</sup>、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<sup>4)</sup>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、百円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	分子式	純度	DART-OT/MS
1	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	194	A	>99 195.07 (100)	163.04 (85) 196.07 (11) 164.05 (8)
2	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222	A	>98 223.10 (100)	177.06 (33) 149.03 (13) 224.10 (13)
3	Di-n-propyl phthalate	PPP	131-16-8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	B	>99 279.16 (100)	149.03 (44) 280.17 (17) 205.09 (6)
5	Diisobutyl phthalate	DIIBP	84-89-5	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	250	A	>98 279.16 (100)	149.03 (26) 280.17 (17)
6	Di(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	278	A	>95 300.15 (100)	283.12 (78) 280.17 (18) 301.15 (16) 284.13 (12) 582.26 (9)
7	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	330	A	>99 331.20 (100)	149.03 (23) 332.20 (22)
9	Diisooctyl Phthalate	DIHP	41451-28-9	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	362	A	>95 363.26 (100)	364.26 (25) 149.03 (6)
10	Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	390	B	>99 391.29 (100)	392.29 (27) 149.03 (19)
12	Diisooctyl phthalate	DIOP	27554-26-3	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	390	C	>99 391.29 (100)	392.29 (26) 405.31 (15)
13	Diisononyl phthalate	DINP	28553-12-0	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	418	B	>98 419.32 (100)	420.33 (28) 421.33 (5)
14	Dinonyl phthalate	DNP	84-76-4	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	418	A	>95 419.32 (100)	420.33 (28)
15	Diisododecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	446	A	447.35 (100)	448.36 (31) 461.37 (12) 449.36 (5)
16	Di-n-propyl adipate	DPA	106-19-4	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	230	A	>99 231.16 (100)	248.19 (33) 232.17 (13) 171.10 (10)
17	Diisopropyl adipate	DIPA	6938-94-9	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	230	A	>97 231.16 (100)	248.19 (28) 232.17 (13)
18	Di-n-butyl adipate	DNBA	105-99-7	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	258	A	>99 259.19 (100)	276.22 (27) 260.20 (15) 185.12 (6)
19	Diisobutyl adipate	DIBA	141-04-8	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	258	A	>99 259.19 (100)	276.22 (21) 260.20 (15)
20	Dibenzyl adipate	DBA	2451-84-5	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	326	A	>95 344.19 (100)	327.16 (99) 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 (28) 388.35 (36) 399.35 (30) 360.32 (28) 344.23 (19) 416.38 (11) 389.35 (9) 400.36 (8)
22	Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	370	A	371.32 (100)	343.29 (88) 388.35 (36) 399.35 (30) 360.32 (28) 372.33 (24) 344.23 (19) 416.38 (11) 389.35 (9) 400.36 (8)
24	Di-n-octyl Adipate	DNOA	123-79-5	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	370	D	>99 371.32 (100)	388.35 (27) 372.33 (24) 389.35 (7)
25	Diisononyl adipate	DINA	33703-08-1	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	398	B	399.35 (100)	416.38 (37) 400.36 (27) 417.38 (10)
26	Diisododecyl adipate	DIDA	27178-16-1	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	426	B	>95 427.39 (100)	444.41 (34) 428.39 (28) 445.42 (10) 443.38 (6)
29	Neopentyl Glycol Dibenzate	NPGDB	4196-89-8	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	312	A	>93 313.15 (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 <sub>27</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub>	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 <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>7</sub>	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 <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub>	402	B	>90 403.24 (100)	404.24 (22) 420.27 (13)
33	Cresyl diphenyl phosphate	CDP	26444-49-5	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> 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 <sub>20</sub> H <sub>25</sub> O <sub>6</sub> 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 <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	422	B	>70 413.37 (100)	414.37 (27) 430.40 (26) 431.40 (7)
36	Di-n-butyl maleate	DBM	105-76-0	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	278	A	>95 229.15 (100)	230.15 (13)
37	2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol diisobutyrate	TIMPD	6846-50-0	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	286	A	>97 304.25 (100)	287.23 (55) 199.17 (53) 305.26 (18) 288.25 (10) 111.12 (9) 200.18 (7) 590.47 (6)
38	Diacetyl lauryl glycerol (C=8, 10, 12, 14, 16, 18)***	DALG	30899-82-8	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	358	A	159.07 (100)	236.12 (30) 299.23 (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 <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	394	A	>97 395.32 (100)	396.33 (99) 153.06 (5)
40	Bis(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	390	D	>98 391.28 (100)	408.31 (26) 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 <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	390	F	100 408.32 (100)	167.04 (55) 409.32 (27) 279.16 (20) 391.29 (15) 781.58 (6)
42	Diisooctyl 1,2-Cyclohexane dicarboxylate	DINCH	166412-75-8	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	424	G	425.37 (100)	426.37 (28) 442.40 (5)
43	Tris(2-ethylhexyl) Trimellitate	TOTM	3319-31-1	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub>	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) Kanto Chemical Co. Ltd. F) SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. G) Provided by a plastics 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数を併列に有する類似体の混合物。分子量は主成分の混合物。分子量は主成分に相当するもの

大文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	DEHP (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), DEHP (2.3)
9	DEHP (22.0), DIDP (1.0)
10	TOTM (29.3)
11	DALG (47.7), TMPD (3.3), DEHP (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), DEHP (16.8), TMPD (0.51)
18	NPGEB (13.5), NPGDEH (6.9), NPGDB (6.4), TMPD (0.19)
19	DEHP (32.6), TBC (6.6), TMPD (0.54)
20	DEHP (24.3), DIBP (2.49), DEHP (0.13), DBP (0.12), DEHA (0.04)
21	DBP (25.6), TMPD (0.04)
22	DEHP (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	DEHP (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<sup>20)</sup>。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	ク口		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	ページュ		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	ページュ		3歳以上	CHINA	PVC	有
人形60A	青		3歳以上	CHINA	PVC	有
人形60B	ページュ		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(環境ホルモン疑感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	塩化ビニル	無
その他29	ピンク	×	6歳以上	CHINA	塩化ビニル	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	塩化ビニル	無
その他41B	蛍光黄色	×	6歳以上	JAPAN	塩化ビニル	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

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

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-MS<sup>2</sup>

(MS/MS)

Full MS および Targeted-MS<sup>2</sup>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 <sup>2</sup> )			
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

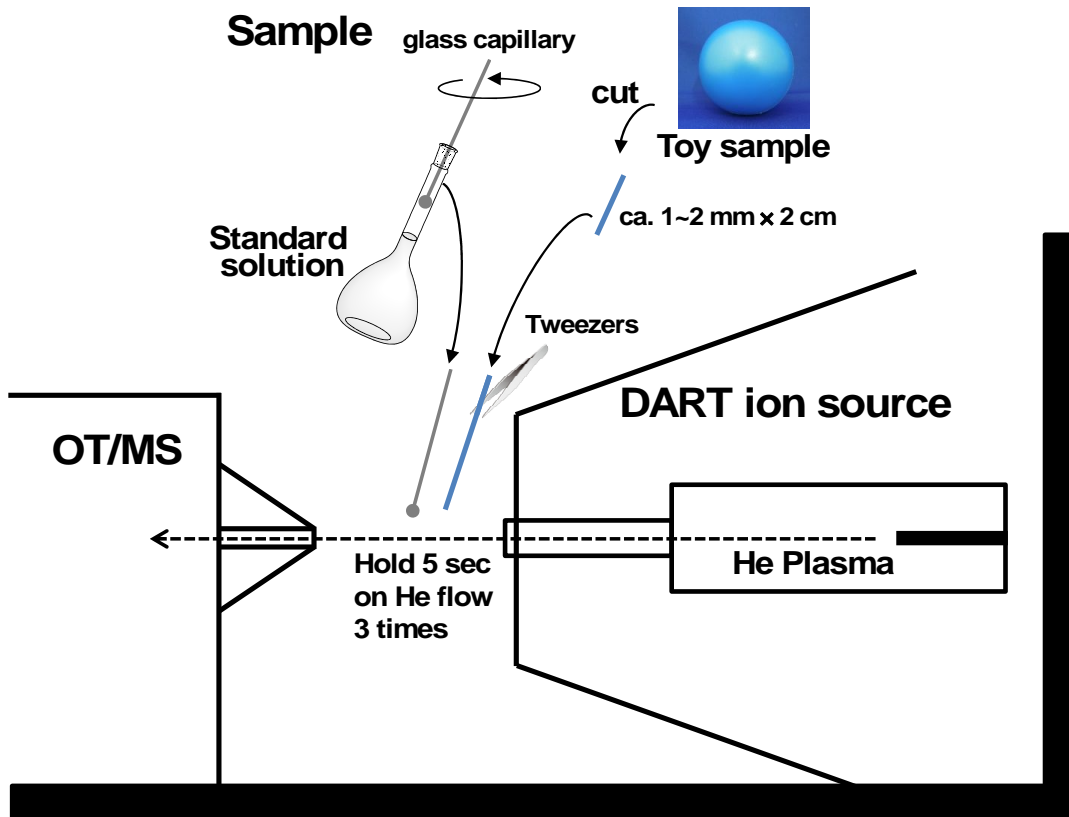


図2 DART-OT/MS 分析の模式図

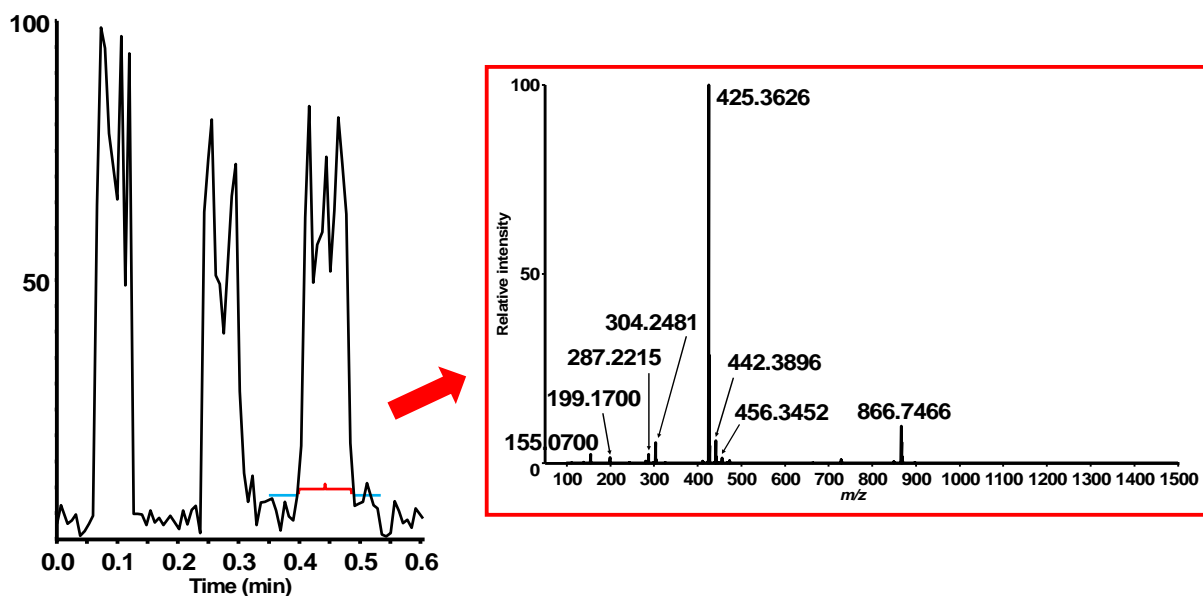


図3 風呂用玩具 5a のトータルイオンクロマトグラム(左)およびフルマススペクトル(右)  
 (左) 試料を DART イオン源と OT/MS の間に約 5 秒間かざし、これを3回繰り返し得られたトータルイオンクロマトグラム  
 (右) 0.5 分の最大のピーク(赤線)を平均化したマススペクトルから前後約 5 秒間のピーク(青線部分)を減算して得られたフルマススペクトル

## 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<sup>10)</sup>。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<sup>13), 15)</sup>。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

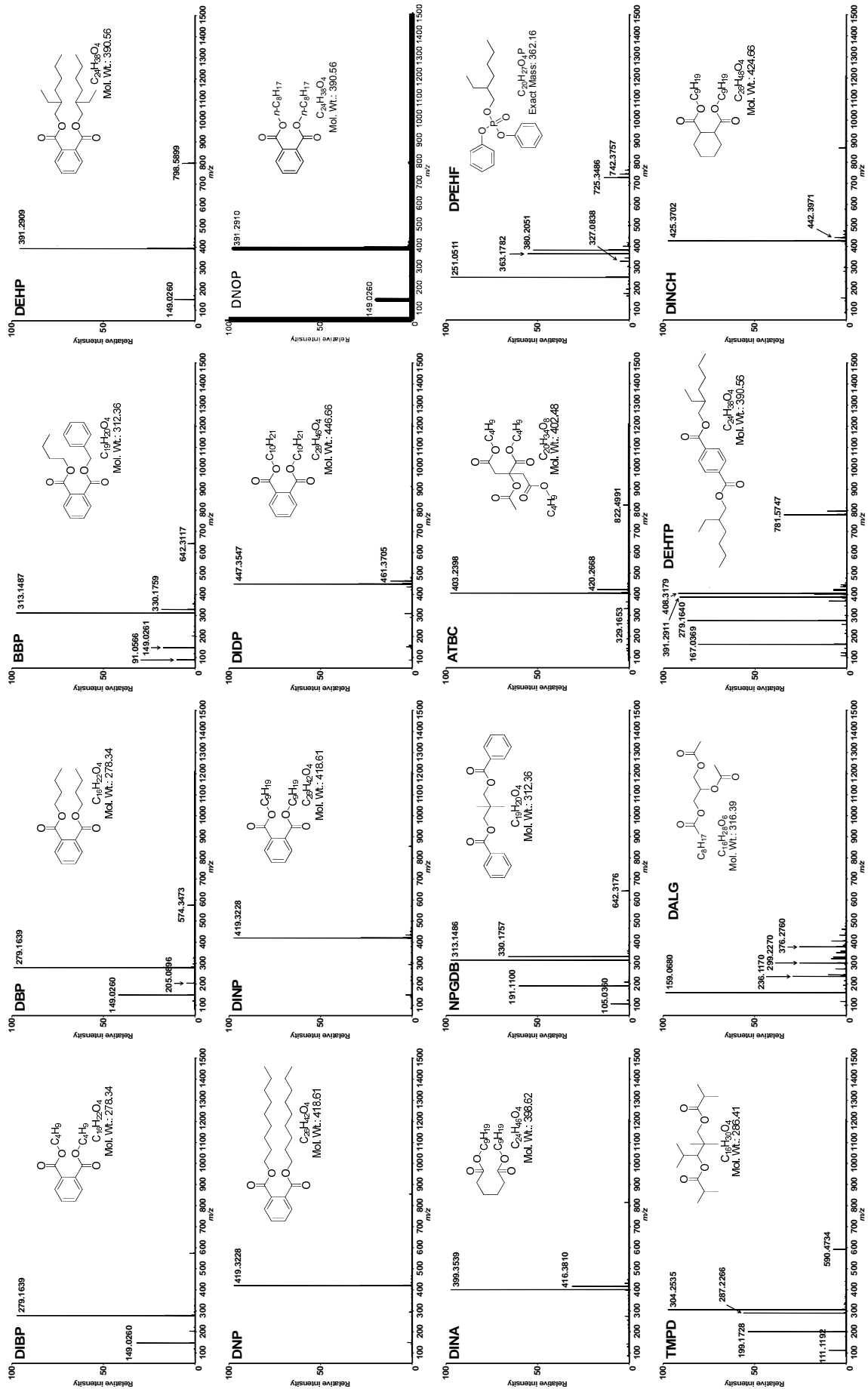


図4 代表的な可塑剤16種類の標準品のMSスペクトルと構造

密質量を知ることができ、その精密質量からどの可塑剤であるか容易に同定可能であった。また、 $[M+H]^+$  もしくは  $[M+NH_4]^+$  が検出しなかった DAA および DALG については特徴的な MS スペクトルを有していたことから、MS スペクトルパターンにより、容易に同定が可能であった。

しかしながら、例えば DBP と DIBP、DNP と DINP のように、結合している側鎖の構造がわずかに異なるだけの同一分子量の可塑剤では、MS スペクトルにほとんどない差がため判別は困難であった(図4)。ただし、同一分子量であっても、例えば BBP および NPGDB (いずれも精密分子量 312.1362) のように構造が大きく異なる場合は検出されるフラグメントイオンが異なるため判別可能であった(表1)。

## 2) MS/MS スペクトルによる判別

DART-MS 分析では、空気中の水分量や試料の測定位置の違いによって検出されるイオンやその強度比は一定にはならない<sup>21)</sup>。一方 MS/MS 分析では、1 台目の MS で対象イオン(プリカーサーイオン)をイオン化させた後、衝突活性化室内(例えば OT/MS の場合はオービトラップ)に取り込み、キセノンガスなどの不活性化ガスと衝突させることで発生した二次的なイオン(プロダクトイオン)を 2 台目の MS で検出する。そのため、プリカーサーイオンとコリジョンエネルギー(CE)が一定であれば、検出するプロダクトイオンおよびそのイオン強度比はほぼ一定となる。そこで、MS スペクトルで判別できなかった可塑剤について、MS/MS スペクトルによる判別が可能か検討した。

また、MS/MS 分析では MS 分析に比べより選択性が高い分析が可能である。6 種の PAEs は規制対象であるため見逃すことなく検出しなくてはならないことから、これらについては、最も高強度のプロダクトイオンが生成する CE 設定値についてもあわせて検討した。

### (1) DNPA と DIPA の判別

DNPA および DIPA とともに MS 測定におけるベースイオンは  $m/z$  231.1586 であった(表1)。そこで  $m/z$  231.1586 をプリカーサーイオンとし、CE 設定値を 10、20、30、40、60、90 および 120%としたときの DNPA および DIPA の MS/MS スペクトル比較した(図5)。

いずれの CE 設定値でも検出したプロダクトイオンの種類は DNPA および DIPA でほとんど変わらなかったが、CE 10%におけるイオン強度比が異なっていた。したがって、CE 10%において、 $m/z$  129.05 のイオン強度が  $m/z$  171 よりも大きい場合 ( $m/z$  129.05 > 171.10) は DNPA、 $m/z$  129.05 のイオン強度が  $m/z$  171 よりも小さい場合 ( $m/z$  129.05 < 171.10) は DIPA と判断することとした。

### (2) DNBA と DIBA の判別

DNBA および DIBA の MS 測定におけるベースイオンは  $m/z$  259.1899 であった(表1)。そこで、 $m/z$  259.1899 をプリカーサーイオンとしたときの各 CE 設定値における DNBA および DIBA の MS/MS スペクトルを比較した(図6)。

各 CE 設定値で検出されるプロダクトイオンはほとんど同じであった。しかしながら、CE 10 および 20%における強度比は異なっていた。したがって、CE 10%において、 $m/z$  129.05 < 185.12 であれば DNBA、 $m/z$  129.05 > 185.12 であれば DIBA あると判別することとした。



### (3) DBP と DIBP の判別

DBP および DIBP の MS 測定におけるベースイオンは  $m/z$  279.1582 であった(表1)。そこで、 $m/z$  279.1582 をプリカーサーイオンとしたときの各 CE 設定値における DBP および DIBP の MS/MS スペクトルを比較した(図7)。

DBP では、最も高強度で検出されたプロダクトイオンは CE を 10% に設定したときの  $m/z$  149.02 であった。またその他に 205.09 も検出された。一方 DIBP では、CE 10% のときに  $m/z$  149.02 および 205.09 が同様に検出されたが、その他に 167.03 および 223.10 も検出された。したがって、プリカーサーイオンを  $m/z$  279.1582、CE を 10% としたときに  $m/z$  167.04 が検出された場合 DIBP が含有されていると推測できる。ただし、DBP が含有されていないと判定することはできなかった。

また、 $m/z$  279.1582 は DEHTP および DEHIP の MS スペクトルからも検出される(表1)。そこで DEHTP および DEHIP について  $m/z$  279.1582 をプリカーサーイオン、CE 10% としたときの MS/MS スペクトルを測定した(図8)。その結果、DEHTP では  $m/z$  149.02、167.03 等のプロダクトイオンが検出した。DEHIP では  $m/z$  149.02 は検出しなかったが  $m/z$  167.03 等が検出した。したがってこれらが試料中に含有していた場合、DBP もしくは DIBP と誤判定する可能性があった。

そこでさらに DBP および DIBP のフラグメントイオンである  $m/z$  205.0853 をプリカーサーイオンとし、各 CE 設定値での DBP、DIBP、DEHTP および DEHIP の MS/MS スペクトルを比較した(図9)。DBP および DIBP ではいずれの CE 条件でも MS/MS スペクトルに大きな差はなかった。また、DBP で最も高強度に

検出されたプロダクトイオンは  $m/z$  149.02 であり、そのときの CE 条件は 40% であった。一方 DEHTP および DEHIP では、主となるプロダクトイオンはなく、さらにいずれのイオン強度も弱かった。

以上の結果から、 $m/z$  279.1582 (CE 10%) および 205.0853 (CE 40%) をプリカーサーイオンとし、両方から  $m/z$  149.02 が主なプロダクトイオンとして検出された場合は DBP もしくは DIBP と判別した。ただし、DBP と DIBP の確実な判別は難しかったためこれらが検出された場合は GC/MS で確認することとした。

### (4) DEHA と DNOA の判別

DEHA および DNOA とともに MS 測定におけるベースイオンは  $m/z$  371.3152 であった(表1)。そこで  $m/z$  371.3152 をプリカーサーイオンとしたときの各 CE 設定値における DEHA および DNOA の MS/MS スペクトルを比較した(図10)。

各 CE 設定値で検出されるプロダクトイオンの種類は同じであったが、CE 10 および 20% における強度比が異なっていた。したがって、CE 10% のときに  $m/z$  129.05 > 241.18 であれば DEHA、129.05 < 241.08 であれば DNOA と判別することとした。

### (5) DEHP、DNOP、DIOP、DEHTP および DEHIP の判別

これら 5 種は側鎖の構造が異なる類似体もしくは側鎖の結合位置が異なる位置異性体である。DEHP、DNOP および DIOP はほぼ同じ MS スペクトルを示した。一方、DEHTP および DEHIP は検出されたるイオンはほとんど同じであったがイオン強度比は異なっていた(表1)。これらの  $m/z$  391.2830 ( $[M+H]^+$ ) および 408.3099 ( $[M+NH_4]^+$ ) をプリカーサー

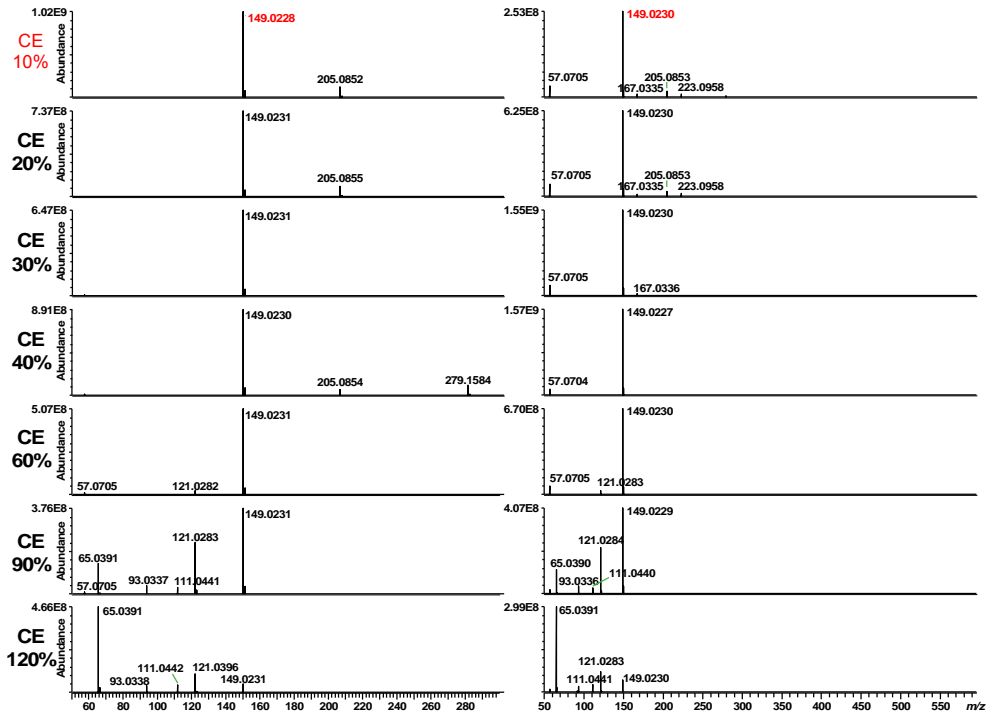


図7  $m/z$  279.1582 をプリカーサーイオンとしたときの DBP(左)および DIBP(右)の各 CE 条件における MS/MS スペクトル  
赤字は判別に用いた CE 設定値およびイオン

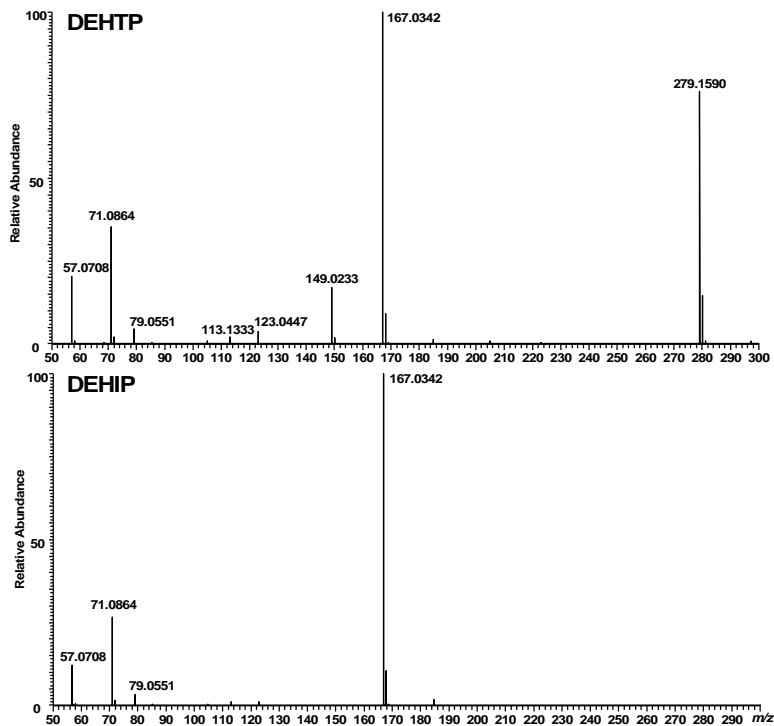


図8  $m/z$  279.1582 をプリカーサーイオンとしたときの DEHTP(上) および DEHIP(下)の CE 10% における MS/MS スペクトル



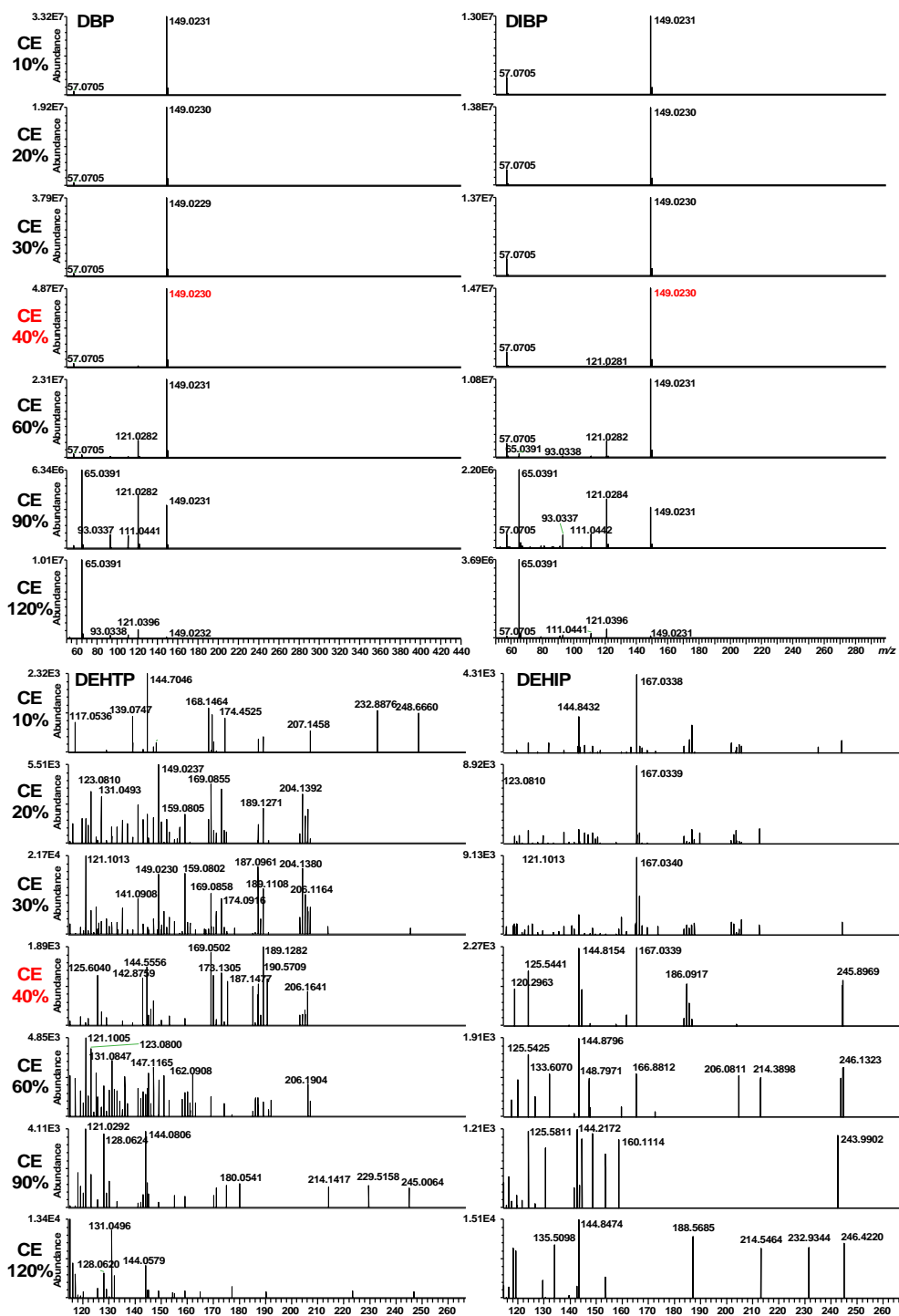


図9  $m/z$  205.8853 をプリカーサーイオンとしたときの DBP(左上)、DIBP(右上)、DEHTP(左下)および DEHIP(右下)の各 CE 条件における MS/MS スペクトル  
赤字は判別に用いたCE設定値およびイオン

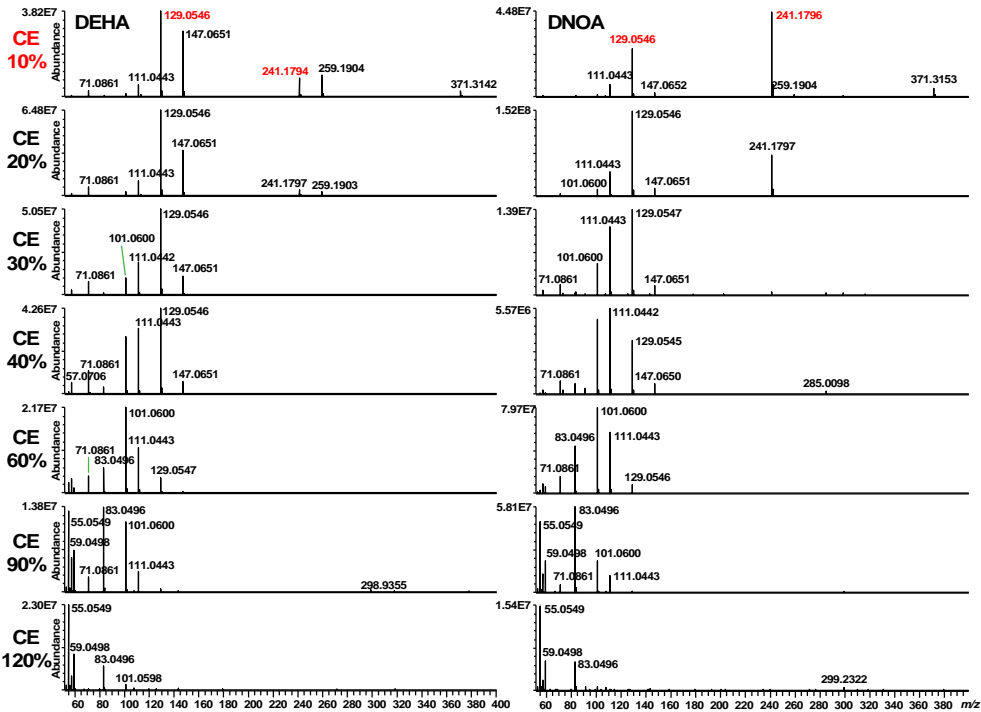


図10  $m/z$  371.3152 をプリカーサーイオンとしたときの DEHA(左)および DNOA(右)の各 CE 条件における MS/MS スペクトル  
赤字は判別に用いた CE 設定値およびイオン

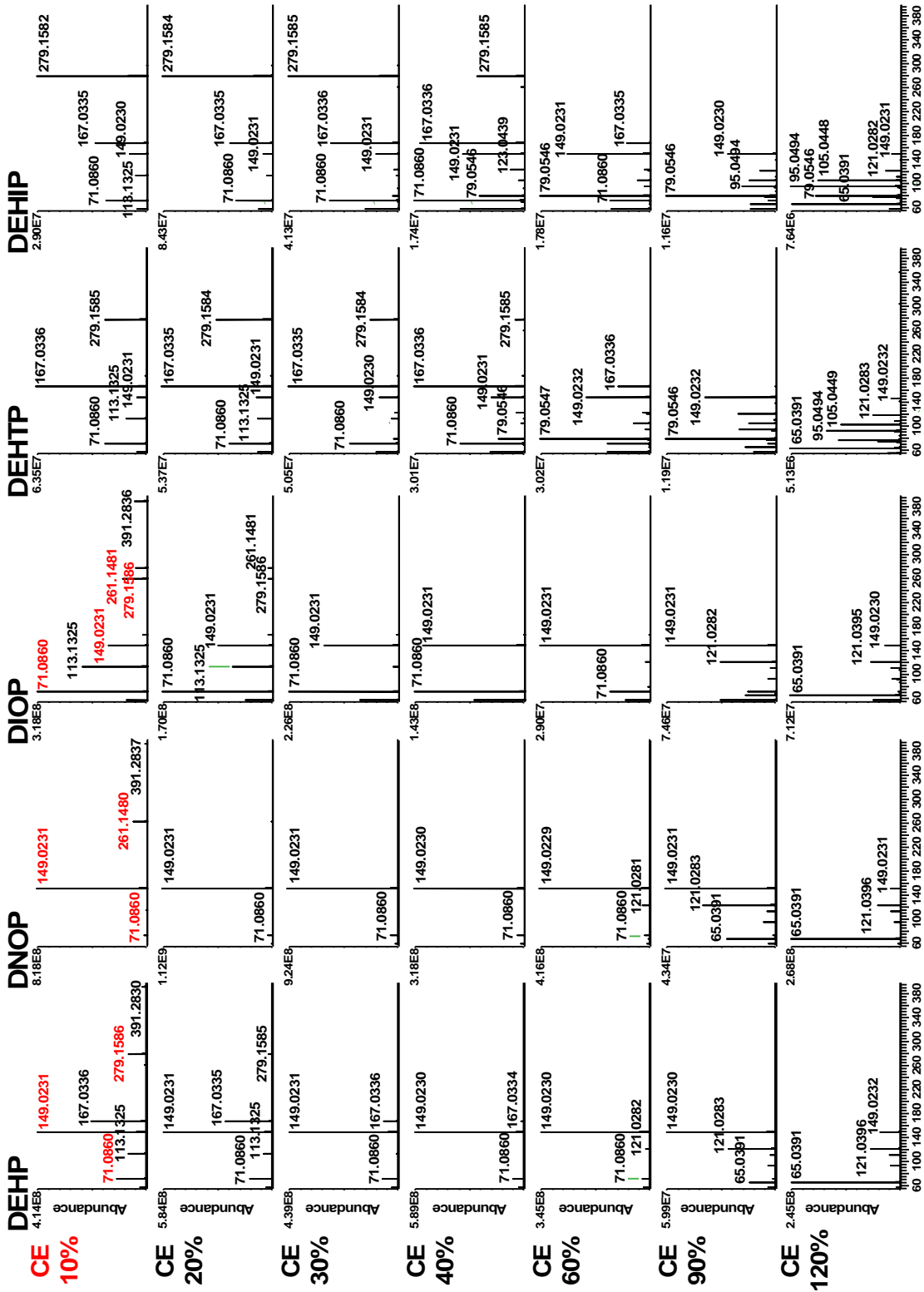
イオンとした各 CE 設定値における MS/MS スペクトルを図 1 1 (プリカーサーイオン: 391.2830)および図 1 2 (408.3099)に示した。

プリカーサーイオンを  $m/z$  391.2830 とした場合、DEHP のプロダクトイオンが最も高強度に検出された CE 設定値は 40%であった。しかし DEHP と DNOP、DEHTP と DEHIP の MS/MS スペクトルは類似しており判別ができなかった。一方、CE 10%の場合は MS/MS スペクトルに違いがみられ、DEHP および DIOP では  $m/z$  71.09, 113.13, 149.02, 167.03, 261.15 および 279.16 のプロダクトイオンが検出されたが、いずれもイオン強度比は異なっていた。さらに DNOP ではこのうち、167.03 および 279.16 が不検出、DEHIP および DEHTP では 261.15 が不検出であった。

一方プリカーサーイオンを  $m/z$  408.0399 と

した場合、DEHP のプロダクトイオンが最も高強度に検出された CE 設定値は 60%であったが、DEHP と DNOP、DEHTP と DEHIP の判別は出来なかった。しかし CE 10%の場合、DEHP、DIOP および DNOP では  $m/z$  391.2830 と同様の MS/MS スペクトルが得られたが、DEHIP および DEHTP では  $m/z$  149.02 のプロダクトイオンが不検出であった。

以上の結果から、これらは図 1 3 に示す手順で判別した。すなわち、プリカーサーイオンを  $m/z$  391.2830 および 408.0399、CE 設定値を各 10%とし、両方から  $m/z$  149.02 が検出した場合は DEHP、DIOP もしくは DNOP とした。さらに、プリカーサーイオンが  $m/z$  391.2830 のときに  $m/z$  279.16 が検出するが  $m/z$  261.15 が不検出、かつイオン強度比が  $m/z$  71.09 < 149.02 であれば DEHP、 $m/z$  279.16 と  $m/z$  261.15



**図 11  $m/z$  391.2830 をブリカーイオンとしたときの DEHP、DNOP、DIOP、DEHTP および DEHIP の各 CE 条件における MS/MS スペクトル**  
赤字は判別に用いた CE 設定値およびイオン

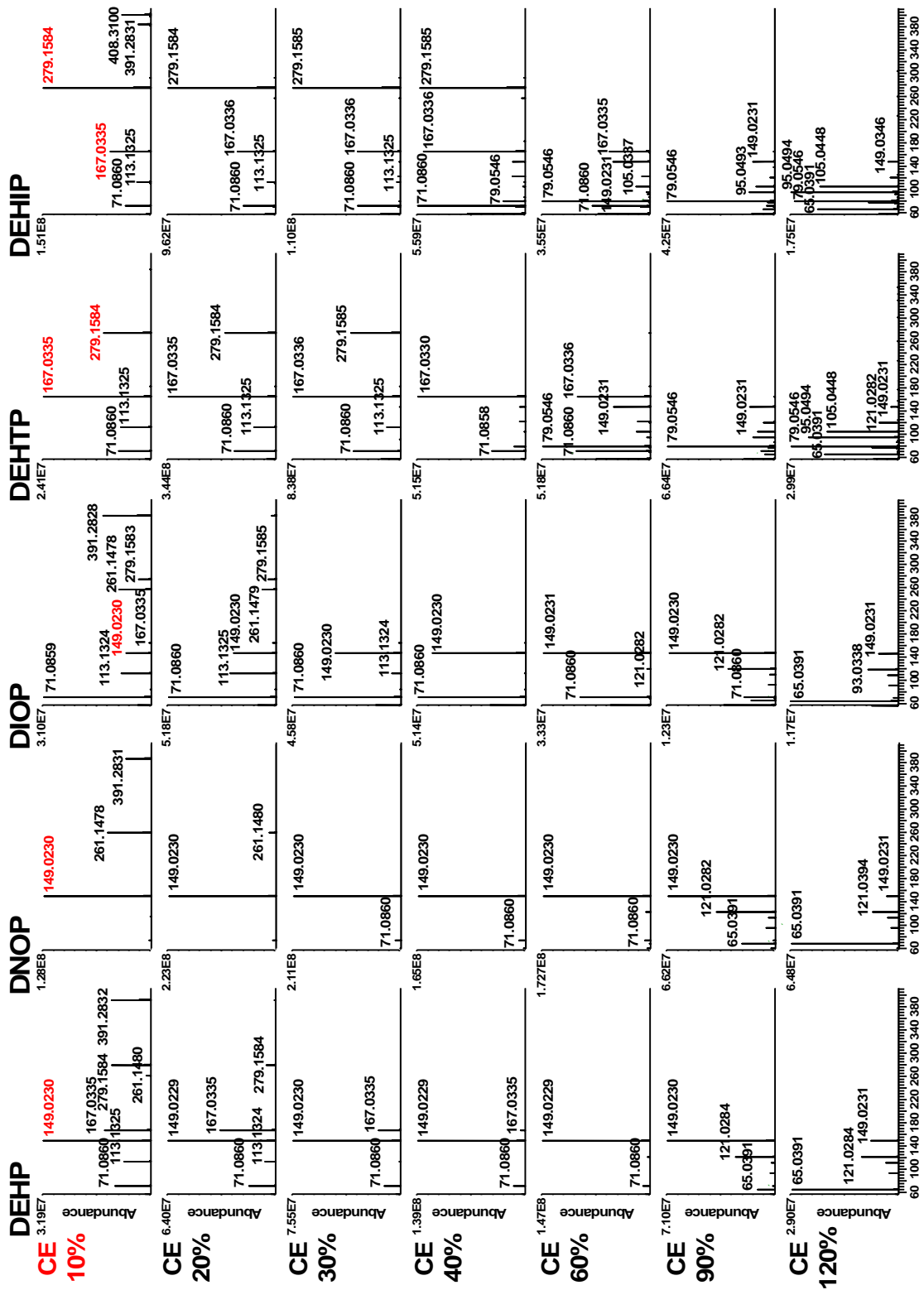
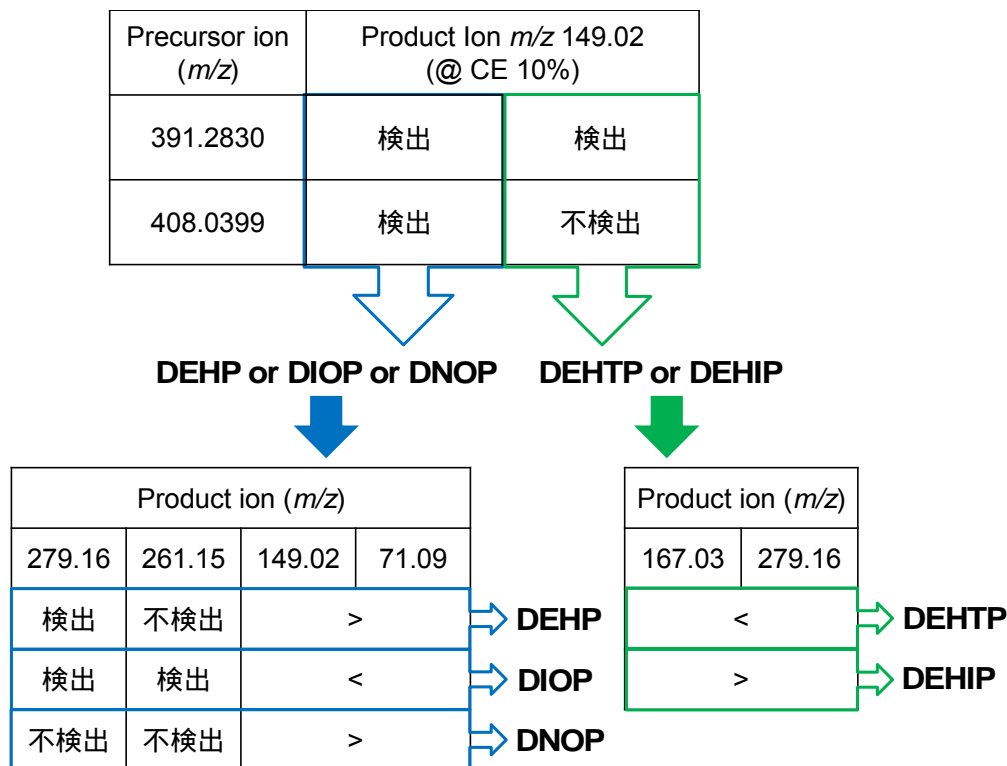


図12  $m/z$  408.3099 をブリカーイオンとしたときの DEHP、DNOP、DIOP、DEHTP および DEHIP の各 CE 条件における MS/MS スペクトル

赤字は判別に用いたCE設定値およびイオン



**図13 DEHP、DIOP、DNOP、DEHTP および DEHIP の判別手順**

が検出し、かつ  $m/z$  71.09 > 149.02 であれば DIOP、 $m/z$  279.16 と  $m/z$  261.15 が不検出で、かつ  $m/z$  71.09 > 149.02 であれば DNOP と判別した。

一方、プリカーサーイオンを  $m/z$  391.2830 としたときに  $m/z$  149.02 が検出するが、プリカーサーイオンを  $m/z$  408.0399 としたときに 149.02 が不検出だった場合は DEHIP もしくは DEHTP とした。さらに、プリカーサーイオンが  $m/z$  408.0399 のときのプロダクトイオン強度比が  $m/z$  167.03 > 279.16 であれば DEHIP、 $m/z$  167.03 < 279.16 であれば DEHTP と判別した。

#### (6) DINP と DNP の判別

DINP および DNP の MS 測定におけるベースイオンは  $m/z$  419.3150 であった(表1)。そこで  $m/z$  419.3150 をプリカーサーイオンとしたときの各 CE 設定値における DINP および DNP のプロダクトイオンの MS/MS スペクト

ル比較した(図14)。

DINP では CE 40%の  $m/z$  149.02 が最も高強度のプロダクトイオンであった。またその他に  $m/z$  71.09 および 85.10 も検出された。一方 DNP では同じプロダクトイオンが検出されたが、そのイオン強度比は異なっていた。したがって、 $m/z$  419.3150 をプリカーサーイオン、CE を 40%としたときに、 $m/z$  71.09 < 149.02 であれば DINP、71.09 > 149.02 であれば DNP であると判断することとした。

#### (7) DIDA と DEHS の判別

DIDA および DEHS の MS 測定におけるベースイオンは  $m/z$  427.3778 であった(表1)。そこで  $m/z$  427.3778 をプリカーサーイオンとしたときの各 CE 設定値における DIDA および DEHS の MS/MS スペクトルを比較した(図15)。

いずれの CE 設定値においても MS/MS スペクトルは大きく異なっており、MS/MS スペク

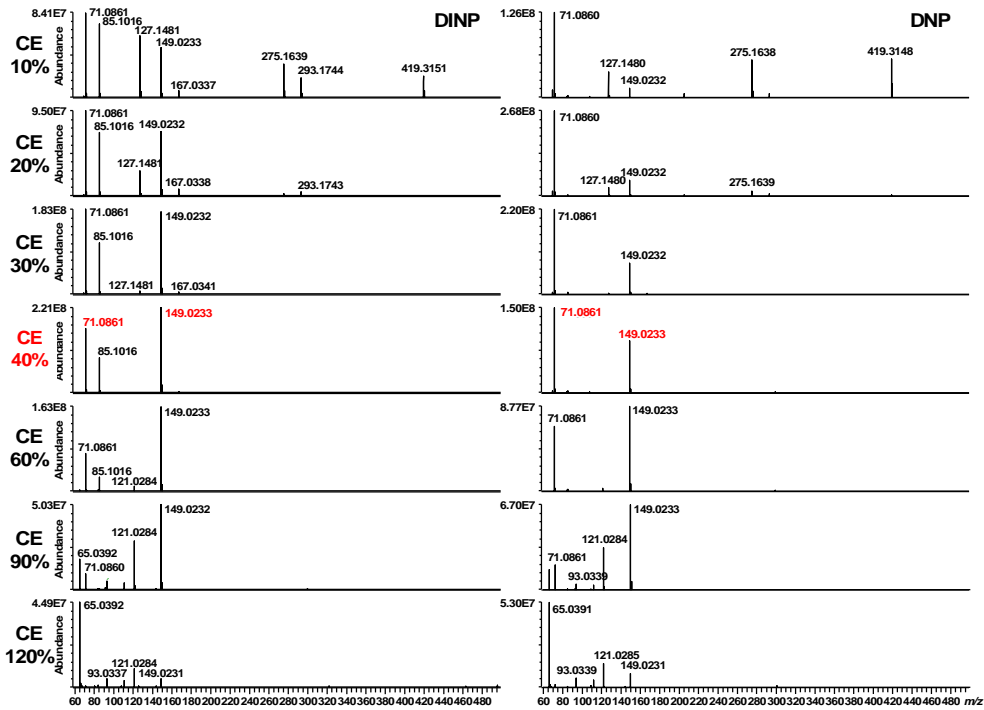


図14  $m/z$  419.3150 をプリカーサーイオンとしたときの DNP(左)および DNP(右)の各 CE 条件における MS/MS スペクトル  
赤字は判別に用いた CE 設定値およびイオン

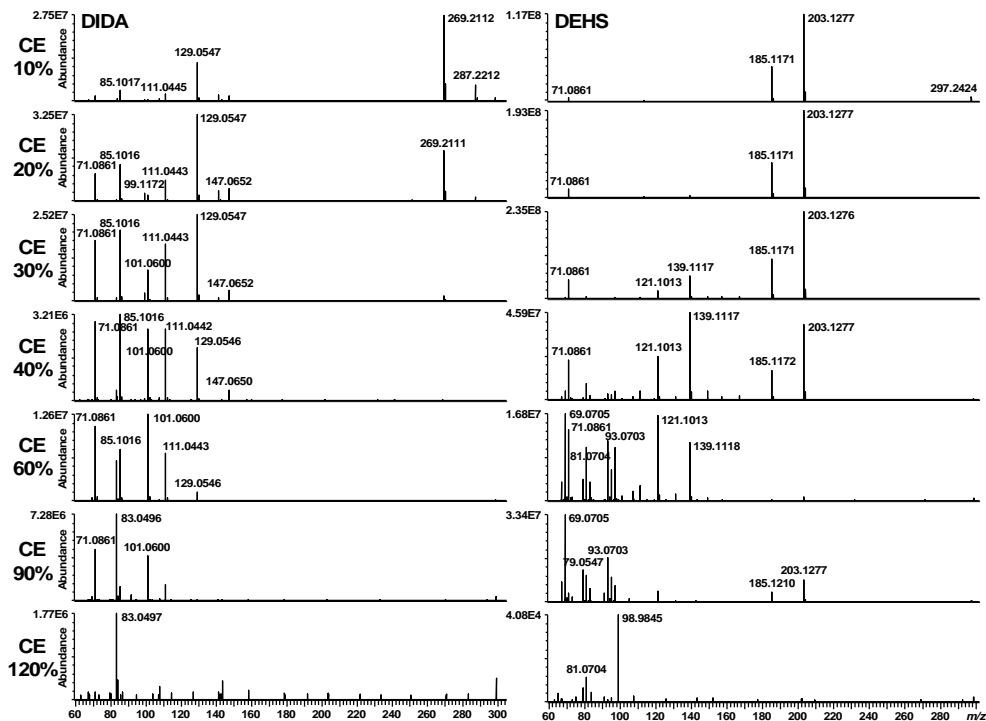


図15  $m/z$  427.3778 をプリカーサーイオンとしたときの DIDA(左)および DEHS(右)の各 CE 条件における MS/MS スペクトル

トルで容易に判別可能であった。

### (8) BBP および DIDP の検出

BBP および DIDP は MS スペクトルだけで他の可塑剤と判別可能であったが、規制対象であることから、確実な検出のためプロダクトイオンの強度が最も高強度になる CE 設定値を検討した。

BBP は  $m/z$  313.1487、DIDP は  $m/z$  447.3547 をプリカーサーイオンとしたときの、各 CE 設定値における MS/MS スペクトルを図 16 に示した。BBP は CE 30%、DIDP は CE 20% でプロダクトイオン強度が最も高い値を示した。

### 3) DART-OT/MS 測定条件

これまでの検討から、MS スペクトルによりほとんどの可塑剤が同定可能であったが、異

性体等の関係にある可塑剤では MS スペクトルのみでは同定できない場合がいくつか存在した。しかし、MS/MS スペクトルにより、これらについてもほぼ判別が可能であった。ただし、DBP および DIBP については判別可能な測定条件は決定できなかった。

本研究で用いた OT/MS である Q Exactive は、MS スペクトルと MS/MS スペクトルを同時に取得可能である。しかし MS/MS 測定では、プリカーサーイオンと CE 設定値の組合せが多ければ多いほど一つあたりの測定時間が短くなり、十分な結果が得られないことがある。そこで本研究では、MS 測定と 6 種のフタル酸エステルを検出を目的とした MS/MS 測定を同時に行うこととし、その他の可塑剤の判別は検出された試料についてのみ行った。決定した DART-OT/MS 測定条件を表 4 に示した。

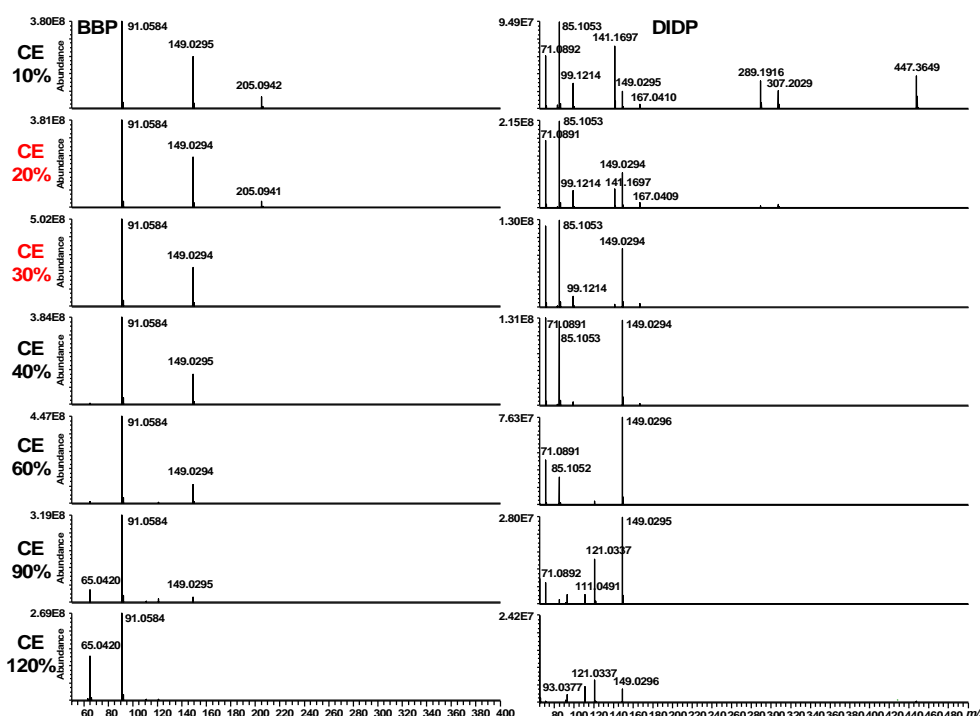


図 16  $m/z$  313.1487 をプリカーサーイオンとしたときの BBP (左) および  $m/z$  447.3547 をプリカーサーイオンとしたときの DIDP (右) の各 CE 条件における MS/MS スペクトル  
赤字は判別に用いた CE 設定値

#### 4. スクリーニング法の評価

決定した DART-OT/MS 測定条件を用いて含有可塑剤のスクリーニングが正しく行えるか評価した。試料には以前の GC/MS を用いた調査<sup>4)</sup>において含有する可塑剤が判明している PVC 製玩具 25 検体を用いた。DART-OT/MS を用いてこれらの含有可塑剤を同定し、得られた結果と GC/MS による調査結果を比較した。今回の DART-OT/MS で検出され、かつ以前の GC/MS で定量下限以上であったものを「true positive」、DART-OT/MS で検出され、かつ GC/MS では定量下限未満であったものを「false positive」、DART-OT/MS で不検出、かつ GC/MS で定量下限以上だったものを「false negative」、DART-OT/MS で不検出、かつ GC/MS で定量下限未満であったものを「True negative」と判定し、その結果を表 5 にまとめた。さらに検出された可塑剤ごとの判定結果を表 6 に示した。なお「false positive」と判定されたものについては GC/MS により測定した含有量も示した。ただし、DBP および DIBP は DART-OT/MS による判別は行わなかった。

6 種の PAEs では、DART-OT/MS により DNOP を除いた 5 種類が検出した。DBP もしくは DIBP を含むと判定された試料が 11 検体と最も多く、そのうち、true positive が 9 検体、false positive が 2 検体であった。次いで DEHP および DINP が 10 検体 (DEHP: true positive が 7 検体, false positive が 3 検体; DINP: true positive が 6 検体, false positive が 4 検体)、DIDP が 3 検体 (true positive が 1 検体, false positive が 2 検体)、BBP が 1 検体 (true positive が 1 検体) から検出した。一方、その他は全て true negative と判定され、false negative と判定され

た試料は存在しなかった。

以上の結果から、DART-OT/MS により、6 種の PAEs 含有量が規格値の 0.1% を超える違反試料を見逃すことなく検出可能であることが確認された。一方、DART-OT/MS で 6 種の PAEs が検出された試料のうち、false positive と判定されたものがのべ 35 検体中 11 検体 (31%) 存在した。

Paseiro-Cerrato らは、UPLC-MS/MS に比べ DART-MS はより高感度な測定が可能であることを報告している<sup>22)</sup>。したがって、本研究においても GC/MS に比べ DART-OT/MS はより高感度な分析が可能であったため false positive と判定された試料が多かったと考えられた。

その他の可塑剤については、DART-OT/MS では TMPD、ATBC、DEHTP 等 11 種類が検出された。TMPD が最も多く 22 検体から検出し、そのうち true positive が 18 検体、false positive が 4 検体であった。次いで ATBC が 12 検体 (true positive 11 検体, false positive 1 検体)、TBC が 11 検体 (true positive 9 検体, false positive 2 検体)、DINCH が 8 検体 (true positive 3 検体, false positive 5 検体)、DIBA が 7 検体 (true positive 1 検体, false positive 6 検体)、DEHTP、DINA および DEHA がそれぞれ 6 検体 (DEHTP: true positive 6 検体; DINA: true positive 5 検体, false positive 1 検体; DEHA: true positive 4 検体, false positive 2 検体)、TOTM が 3 検体 (true positive 3 検体)、DALG が 2 検体 (true positive 1 検体, false positive 1 検体)、DBS が 1 検体 (true positive 1 検体) から検出された。このように、DART-OT/MS で検出されたのべ 119 検体中 86 検体 (72%) は GC/MS の結果と一致していた。一方、残りの 28% は



表5 DART-OT/MS および GC/MS による測定結果の比較

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
可塑剤	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS
DEHP	x -	○ -	○ -	x -	x -	○ ++	○ ++	x -	○ ++	x -
DINP	○ ++	x -	○ -	x -	x -	○ ++	○ ++	x -	x -	○ -
DBP/DIBP	x -	○ +	○ +	x -	x -	○ ++	○ +	x -	x -	○ -
		(DIBP)	(DIBP)			(DIBP)	(DBP & DIBP)			
DIDP	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	○ ++	x -
BBP	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DNOP	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DEHTP	○ ++	x +	x +	x -	x -	x -	x -	○ ++	x -	x -
TMPD	○ +	x ++	x ++	○ ++	○ ++	○ ++	○ +	○ -	○ -	○ -
ATBC	x -	○ ++	○ ++	x +	○ ++	x -	x -	○ -	x -	○ +
TBC	x -	○ ++	○ ++	x -	x -	○ ++	○ ++	○ -	x -	○ +
DINCH	○ -	x -	x -	○ -	x -	x -	x -	○ -	x -	x -
DINA	x -	x -	x -	○ ++	○ ++	x -	x -	x -	x -	○ -
DIBA	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	○ -	x -	○ -
DEHA	x -	x -	x -	○ ++	○ ++	x -	x -	x -	○ -	x -
DALG	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DEHS	x -	x -	x -	x -	x +	x -	x -	x -	x -	x -
TOTM	x -	x -	x -	○ ++	x -	x -	x +	○ ++	x -	○ ++
DBS	x -	x -	x -	x -	x +	x -	x -	x -	x -	x -
試料	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
可塑剤	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS
DEHP	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	○ -	x -	○ ++
DINP	○ -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DBP/DIBP	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	○ -	x -	○ ++
										(DBP & DIBP)
DIDP	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
BBP	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DNOP	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DEHTP	x ++	x -	x -	x -	x -	x -	○ ++	x +	○ ++	x +
TMPD	○ ++	x +	○ ++	○ ++	○ ++	○ ++	○ ++	○ +	○ ++	○ -
ATBC	○ ++	○ ++	○ ++	○ ++	○ ++	x -	x -	○ +	x -	x -
TBC	x -	x ++	○ +	○ +	○ +	x -	x -	x -	○ ++	x -
DINCH	x -	○ -	x -	x -	○ ++	○ ++	○ ++	○ -	x -	x -
DINA	x -	○ ++	○ ++	○ ++	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DIBA	○ ++	○ -	○ -	○ -	○ -	x -	x -	x -	x -	x -
DEHA	x -	○ +	○ -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x +
DALG	○ ++	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DEHS	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
TOTM	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
DBS	x -	x -	○ +	x -	x -	x -	x -	x -	x -	x -
試料	21	22	23	24	25	LOQ				
可塑剤	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	DART GCMS	LOQ (%)				
DEHP	x -	x -	○ ++	○ ++	○ ++	0.01				
DINP	x -	○ -	○ +	○ ++	○ ++	0.025				
DBP/DIBP	○ ++	○ +	x -	○ ++	○ +	0.01				
	(DBP)	(DBP & DIBP)		(DBP & DIBP)	(DIBP)					
DIDP	x -	x -	x -	○ -	○ -	0.025				
BBP	x -	x -	x -	○ ++	x -	0.01				
DNOP	x -	x -	x -	x -	x -	0.01				
DEHTP	x -	○ ++	x -	x -	○ ++	0.01				
TMPD	○ +	○ +	○ +	○ ++	○ +	0.01				
ATBC	x -	x -	x -	○ +	x -	0.01				
TBC	x -	x -	○ -	x -	x -	0.01				
DINCH	x -	x -	x -	x -	x -	0.025				
DINA	x -	x -	x -	x -	x -	0.025				
DIBA	x -	x -	x -	x -	x -	0.01				
DEHA	x -	○ +	x -	x +	x -	0.01				
DALG	x -	x -	○ -	x -	x -	0.01				
DEHS	x -	x -	x -	x -	x -	0.01				
TOTM	x -	x -	x -	x -	x -	0.01				
DBS	x -	x -	x -	x -	x -	0.01				

表の色分け		GC/MS	
		+ or ++	-
DART	○	True positive	False positive
	x	False negative	True negative

○:検出, \*:不検出, ++: 含有量 0.1% 以上, +: 含有量 LOQ~0.1%, -:含有量 LOQ 未満

表6 DART-OT/MS を用いたスクリーニング法による判定結果

可塑剤	総 検 出 数	True positive <sup>*1</sup>	False positive <sup>*2</sup>	False negative <sup>*3</sup>	
		検出数	検出数	検出数	含有量(%)
DBP/DIBP	11	9	2	0	-
DEHP	10	7	3	0	-
DINP	10	6	4	0	-
DIDP	3	1	2	0	-
BBP	1	1	0	0	-
DNOP	0	0	0	0	-
Sub total	35	24	11	0	-
TMPD	22	18	4	3	0.10, 0.11, 0.19
ATBC	12	11	1	1	<0.01
TBC	11	9	2	1	0.26
DINCH	8	3	5	0	-
DIBA	7	1	6	0	-
DEHTP	6	6	0	5	<0.01 (3検体), 0.13, 0.98
DINA	6	5	1	0	-
DEHA	6	4	2	2	0.04, 0.18
TOTM	3	3	0	1	0.09
DALG	2	1	1	0	-
DBS	1	1	0	1	<0.01
DEHS	0	0	0	1	<0.01
Sub total	84	62	22	15	-
Total	119	86	33	15	-

<0.01: LOQ ~ 0.01

\*1: DART-OT/MS で検出し, かつGC/MSの調査では定量下限以上だったもの

\*2: DART-OT/MS で検出し, かつGC/MSの調査では定量下限未満だったもの

\*3: DART-OT/MS で不検出で, かつGC/MSの調査では定量下限以上だったもの

GC/MSでは検出限界未満のものが検出された。その原因は、DART-OT/MSがGC/MSに比べ高感度であるためと推測された。また、DART-OT/MSでは前処理をせずに試料をそのまま測定するのに対し、GC/MSでは溶媒で抽出した試験溶液を測定するため、試料からの抽出が不十分だったためにGC/MSでは検出されなかった可能性も考えられた。

また、その他はほとんどがtrue negativeと判定されたが、false negativeと判定されたものがDEHTP 5検体、TMPD 3検体、DEHA 2検体、ATBC、TBC、TOTM、DEHSおよびDBS

各1検体あった。しかし、これらの試料中の含有量は全て1%未満と少なかったことから、主可塑剤として使用されたものではなく、工場等の製造工程においてわずかに混入したものと推測された。

以上のように、決定したDART-OT/MS測定条件により6種のPAEsを含有する試料を見逃すことなく、さらにGC/MSよりも高感度で検出可能であった。さらに主に使用されている含有可塑剤をほぼ正確に同定できることが確認できた。

## 5. 市販製品の実態調査

### 1) 各可塑剤の検出数

DART-OT/MS を用いて市販の PVC 製玩具 508 検体中の可塑剤使用実態調査を行った。

PAEs の結果を表 7 に示した。DBP もしくは DIBP を含有すると判定されたものが 59 検体（検出率：11.6%）で最も多かった。次いで DEHP が 22 検体（4.3%）、DIDP が 18 検体（3.5%）、DINP が 14 検体（2.8%）、DEP が 7 検体（1.4%）から検出した。規制対象である BBP および DNOP は検出しなかった。

規制対象である DBP/DIBP、DEHP、DIDP および DINP が検出された試料について GC/MS を用いて含有量が 0.1%を超えているか確認した。その結果、含有量が 0.1%以上だったのは DEHP 20 検体（3.9%）、DINP 8 検体（1.6%）、DIBP 6 検体（1.2%）および DBP 4 検体（0.8%）であった。False positive と判定された試料についてはいずれも GC/MS の定量下限未満で含有されていると推測された。

その他の可塑剤は表 8 に示すように 12 種類が検出された。そのうち DEHTP が最も多く 287 検体（56.5%）と半数以上の試料から検出

された。次いで TMPD が 221 検体（43.5%）、ATBC が 206 検体（40.6%）、TBC が 178 検体（35.0%）、DINCH が 137 検体（27.0%）、DINA が 58 検体（11.4%）、DIBA が 30 検体（5.9%）、DEHA が 25 検体（4.9%）、DEP が 7 検体（1.4%）、DALG が 6 検体（1.2%）、DPEHF が 5 検体（0.98%）、DEHS が 3 検体（0.59%）、TOTM が 2 検体（0.39%）から検出された。

### 2) 指定おもちゃ別

表 9 に指定おもちゃ 292 検体および指定外おもちゃ 216 検体の可塑剤の検出率を、2009 年に購入した PVC 製玩具中の可塑剤使用実態調査の結果<sup>4)</sup>と合わせて示した。なお 2009 年分の玩具試料においても 6 種の PAEs に関しては、含有量が 0.1%以上のものを対象とした。

#### (1) 指定おもちゃ

PAEs では、規制対象の 6 種は全て規格値（0.1%）未満であり、その他の PAE も DEP が 0.3%から検出したただけであった。PAEs 以外の可塑剤では DEHTP の検出率が最も高く 50.3%から検出した。次いで ATBC、TMPD お

表7 PAEs の検出数および検出率

PAEs	DART-OT/MS		GC/MS*	
	検出数	検出率 (%)	検出数	検出率 (%)
DBP/DIBP	59	11.6	4/6	0.8/1.2
DEHP	22	4.3	20	3.9
DIDP	18	3.5	0	0.0
DINP	14	2.8	8	1.6
DEP	7	1.4	-	-
BBP	0	0.0	0	0.0
DNOP	0	0.0	0	0.0

\*含有量が0.1%以上, - :測定せず

表8 その他可塑剤の検出数および検出率

可塑剤	検出数	検出率 (%)
DEHTP	287	56.5
TMPD	221	43.5
ATBC	206	40.6
TBC	178	35.0
DINCH	137	27.0
DINA	58	11.4
DIBA	30	5.9
DEHA	25	4.9
DALG	7	1.4
DPEHF	5	1.0
DEHS	3	0.6
TOTM	2	0.4

表9 指定おもちゃおよび指定外おもちゃの可塑剤検出率(本研究および2009年購入試料)

可塑剤	指定おもちゃ		指定外おもちゃ	
	2015 <sup>*1</sup>	2009 <sup>*2</sup>	2015 <sup>*1</sup>	2009 <sup>*2</sup>
DEHP	0.0	0.0	9.3	41.8
DINP	0.0	0.0	3.7	25.5
DIBP	0.0	0.0	3.2	20.0
DEP	0.3	0.0	2.8	0.0
DBP	0.0	0.0	1.9	7.3
BBP	0.0	0.0	0.0	1.8
DIDP	0.0	0.0	0.0	1.8
DNOP	0.0	0.0	0.0	0.0
DEHTP	50.3	37.0	64.8	40.0
TMPD	46.2	80.4	39.8	27.3
ATBC	46.9	47.8	31.9	18.2
TBC	43.2	34.8	24.1	14.5
DINCH	36.0	28.3	14.8	7.3
DINA	18.2	21.7	2.3	5.5
DIBA	4.8	2.2	7.4	0.0
DEHA	2.7	6.5	7.9	16.4
DALG	0.3	2.2	2.8	1.8
DPEHF	0.3	0.0	1.9	7.3
DEHS	0.3	0.0	0.9	1.8
TOTM	0.0	13.0	0.9	1.8

数値は検出率(%)

\*1:2014年8月~2015年1月 購入試料

\*2:2009年7月~2009年8月 購入試料, 阿部ら, 食品衛生学会(2012)における調査結果より引用

よびTBCが43.2~46.9%とほぼ同程度、DINCHが36.0%、DINAが18.2%、DIBAが4.8%、DEHAが2.7%、DALG、DPEHFおよびDEHSが0.3%から検出した。

2009年購入試料と比較すると、DEHTP、TBC、DINCH、DIBAでは検出率が2.6~13.3ポイント増加、TMPD、DINA、DEHAおよびDALGでは1.9~34.2ポイント減少、ATBCはほとんど変わらなかった。DPEHFおよびDEHSは2009年では指定おもちゃから検出されなかったが、今回の調査では検出された。一方TOTMは2009年の指定おもちゃの13.0%から検出したが、今回は検出されなかった。

以上のように、指定おもちゃでは2009年か

ら引き続き6種のPAEsは使用されていないことが確認されたが、規制対象外のDEPが1検体から検出した。TMPDの検出率は大幅に減少したが、DEHTP、ATBC、TBCおよびDINCHとほぼ同等の検出率であり(30~50%)、これらが指定おもちゃの主可塑剤として使用されていることが明らかとなった。アジピン酸エステル類では、DINAは2009年とあまり変わらず18.2%と高い検出率であったが、DIBAとDEHAの検出率は逆転していた。

## (2) 指定外おもちゃ

PAEsでは、DEHPが9.3%、DINPが3.7%、DBPが1.9%、DIBPが3.2%およびDEPが2.8%から検出された。その他の可塑剤ではDEHTPの検出数が最も多く64.8%から検出し、次い

で TMPD が 39.8%、ATBC が 31.9%、TBC が 24.1%、DINCH が 14.8%、DEHA が 7.9%、DIBA が 7.4%、DINA、DALG および DPEHF が 2~3%、DEHS および TOTM が各 0.9% から検出した。

2009 年購入試料と比較すると、PAEs では、DEHP が 32.5 ポイント、DINP が 21.8 ポイント、DIBP が 16.8 ポイント、DBP が 5.4 ポイント、BBP および DIDP が各 1.8% 減少しており、これらの使用頻度は大幅に減少していた。一方 2009 年には検出されなかった DEP が 2.8% から検出された。

その他の可塑剤では、DEHTP、ATBC、TMPD、TBC、DINCH および DALG の検出率がそれぞれ 24.8、13.7、12.5、9.6、7.5 および 1.0 ポイント増加した。また DIBA は 2009 年には検出されなかったが、今回の調査では検出された。一方 DINA は 3.2、DPEHF は 5.4、DEHS および TOTM は各 0.9 ポイント減少した。

### (3) 指定おもちゃのまとめ

指定外おもちゃでは 6 種の PAEs はいまだ

に使用されていることが確認されたが、DEHP および DINP の検出率は 2009 年に比べ 20 ポイント以上も減少し、BBP および DIDP は検出しなかった。規制対象ではない DIBP の検出率も 16.8 ポイントと大きく減少したが、新たに DEP の使用が確認された。一方、その他の可塑剤のうち DEHTP、ATBC、TMPD、TBC の検出率は 10 ポイント以上も増加しており、指定外おもちゃでも 6 種の PAEs からその他の PAE を含む代替可塑剤へ移行が進んでいることが確認された。

### 3) 玩具種類別

玩具の種類別の可塑剤検出率を表 10 に示した。

#### (1) 人形

人形 204 検体では、全ての PAEs は検出されなかった。その他の可塑剤では ATBC の検出率が最も高い 63.7% から検出し、また DEHTP、TMPD、TBC も 50% 以上から検出した。次いで、DINCH および DINA が 31.9 お

表 10 玩具種類別の可塑剤検出率

可塑剤	人形	ボール	空気	風呂	ストラップ	その他
DEHP	0.0	0.0	22.2	0.0	0.0	7.2
DINP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.6
DIBP	0.0	7.6	0.0	0.0	0.0	1.2
DEP	0.0	0.0	4.8	1.9	7.9	0.0
DBP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.8
BBP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DIDP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DNOP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DEHTP	52.5	50.0	79.4	51.9	92.1	41.0
TMPD	52.9	45.5	38.1	55.6	57.9	8.4
ATBC	63.7	37.9	4.8	40.7	15.8	24.1
TBC	58.3	27.3	0.0	46.3	7.9	15.7
DINCH	31.9	10.6	4.8	44.4	26.3	33.7
DINA	21.1	10.6	4.8	7.4	0.0	1.2
DIBA	0.0	9.1	9.5	20.4	13.2	2.4
DEHA	0.5	10.6	9.5	5.6	2.6	8.4
DALG	1.0	0.0	1.6	0.0	2.6	3.6
DPEHF	0.0	1.5	3.2	1.9	0.0	1.2
DEHS	0.0	0.0	3.2	1.9	0.0	0.0
TOTM	0.0	1.5	1.6	0.0	0.0	0.0

数値は検出率 (%)

よび 21.1%から検出した。その他に DEHA および DALG も検出したが検出率は 1.0%以下であった。

## (2) ボール

ボール 66 検体では、PAEs のうち DIBP のみが 7.6%から検出した。その他の可塑剤では DEHTP の検出率が最も高く 50.0%から、また TMPD もほぼ同等の 45.5%から検出した。次いで ATBC および TBC が 37.9 および 27.3%、DINCH、DINA、DIBA および DEHA が約 10%から検出した。その他に DPEHF および TOTM が各 1.5%から検出した。

## (3) 空気注入玩具

空気注入玩具 63 検体では、PAEs のうち DEHP が 22.2、DEP が 4.8%から検出した。その他の可塑剤は TBC を除く全ての可塑剤が検出しており、多種多様の可塑剤の使用が明らかとなった。そのうち DEHTP が 79.4%と最も多い試料から検出し、次いで TMPD がその半分程度検出した。また、DIBA および DEHA は約 10%、ATBC、DINCH、DINA および DEP は約 5%から検出した。

## (4) 風呂用玩具

風呂用玩具 54 検体では、PAEs のうち DEP が 1.9%から検出したがそれ以外は検出しなかった。その他の可塑剤は DEHTP、TMPD、ATBC、TBC および DINCH が約 40~55%、DIBA が 20.4%、DINA および DEHA は 7.4 および 5.6%から検出した。

## (5) ストラップ

ストラップ類 38 検体では、PAEs のうち DEP が 7.9%から検出したがそれ以外は検出しなかった。その他の可塑剤では、DEHTP が 92.1%とほとんどの試料から検出した。ついで TMPD が 57.9%、DINCH が 26.3%、ATBC、DIBA および TBC が 7.9~15.8%から検出した。

## (6) その他玩具

その他玩具 83 検体では、PAEs のうち DINP が 9.6%、DEHP が 7.2%、DBP が 4.8%および

DIBP が 1.8%から検出した。このうち 6 種の PAEs が検出された試料は、なわとび、シール、的当ての矢であった。その他の可塑剤では、DEHTP が 41.0%、DINCH が 33.7%、ATBC が 24.1%、TBC が 15.7%、TMPD および DEHA が 8.4%から検出した。その他に DINA、DIBA、DALG および DPEHF が 5%未満で検出した。

## (7) 玩具種類別のまとめ

規制対象の PAEs は空気注入玩具およびその他玩具から検出されたが、これら以外の玩具では一切使用されていないことが明らかとなった。しかしながら空気注入玩具は乳幼児が手に触れる機会が多いため、そこから口に移行する可能性がある。人形や風呂用玩具では TMPD、ATBC、TBC および DINCH が多く使用される傾向が見られた。また、ボール、空気注入玩具およびストラップでは DEHTP および TMPD の検出率が高かった。

## 3) 対象年齢別

玩具の対象年齢別の可塑剤検出率を表 1 1 に示した。対象年齢が 1 歳未満のものは「乳児用」、1 歳以上 5 歳以下のものは「幼児用」、6 歳以上のものは「乳幼児用以外」とした。その他、対象年齢の記載がないものは「不明」に分類した。

### (1) 乳児用

乳児用玩具は 32 検体あった。PAEs では、DIBP が 3.1%から検出されたがそれ以外はいずれも規格値未満であった。その他の可塑剤では、TMPD の検出率が最も高く 71.9%から、また DEHTP もほぼ同等の 68.8%から検出した。次いで TBC が 50.0%、DINCH が 40.6%、ATBC が 37.5%、DINA および DIBA が各 21.9%から検出した。

### (2) 幼児用

幼児用玩具は 279 検体あった。PAEs のうち DEHP が 0.4% (1 検体) から検出したが、対象年齢が 5 歳のなわとびであり、指定おも

表11 対象年齢別の検出率

検出率	乳児用 (0-1歳)	幼児用 (1-5歳)	乳幼児以外 (6歳以上)	不明*
DEHP	0.0	0.4	11.6	0.0
DINP	0.0	0.0	1.2	18.2
DIBP	3.1	0.0	3.0	0.0
DEP	0.0	0.4	1.8	9.1
DBP	0.0	0.0	1.8	3.0
BBP	0.0	0.0	0.0	0.0
DIDP	0.0	0.0	0.0	0.0
DNOP	0.0	0.0	0.0	0.0
DEHTP	68.8	50.9	67.7	36.4
TMPD	71.9	44.4	38.4	33.3
ATBC	37.5	45.2	26.8	72.7
TBC	50.0	39.4	24.4	36.4
DINCH	40.6	35.1	11.0	24.2
DINA	21.9	16.5	1.2	9.1
DIBA	21.9	2.9	4.9	21.2
DEHA	0.0	3.2	3.7	30.3
DALG	0.0	1.1	2.4	0.0
DPEHF	0.0	0.4	2.4	0.0
DEHS	0.0	0.4	1.2	0.0
TOTM	0.0	0.4	0.6	0.0

数値は検出率(%)

\* 対象年齢の記載なし

ちゃではなかった。その他の可塑剤では、DEHTP、TMPD、ATBC、TBC および DINCH が 35~50%、DINA が 16.5% から検出した。その他に、DIBA、DEHA、DALG、DPEHF、DEHS および TOTM が 5% 未満で検出した。

### (3) 乳幼児用以外

乳幼児用以外の玩具は 164 検体あった。PAEs のうち DEHP が 11.6、DIBP が 3.0、DBP および DEP が 1.8、DBP が 1.2% から検出した。その他の可塑剤では、DEHTP の検出率が最も高く 67.7% から検出した。次いで TMPD が 38.4%、ATBC が 26.8、TBC が 24.4%、DINCH が 11.0% から検出した。その他は全て 5% 未満であった。

### (4) 不明

不明と分類された玩具は 33 検体あった。PAEs のうち DINP が 18.2、DEP が 9.1、DBP が 3.0% から検出した。その他の可塑剤は

ATBC の検出率が最も高く 72.7% であった。次いで DEHTP および TBC が各 36.4%、TMPD、DINCH、DIBA および DEHA が 20~30%、DINA が 9.1% から検出した。

### (5) 対象年齢別のまとめ

6 種の PAEs は乳児用玩具からは検出されなかった。また幼児用の玩具の 1 検体から検出したが、なわとびであり乳幼児が口に含む可能性は極めて低いと考えられた。また 5 歳以下の玩具では DEHTP、TMPD、ATBC、TBC、DINCH および DINA が多く使用されている傾向があった。一方、乳幼児用以外の玩具や、不明の玩具では 6 種の PAEs を使用しているものがあつた。また、乳幼児用以外の玩具では DEHTP が、不明のものでは ATBC、DIBA および DEHA の検出率が他と比べて高かつた。

## D. 結論

DART-OT/MS を用いた迅速かつ簡便な可塑剤同定法を検討した。PVC 製玩具中の大部分の可塑剤は DART-OT/MS 分析により得られた MS スペクトルのみで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可能であった。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。さらに、DART-OT/MS では GC/MS で定量下限値以下の可塑剤も検出できた。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。

DART-OT/MS を用いて市販の PVC 製玩具約 500 検体の実態調査を行った結果、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系の DINA や DEHA の使用は減少していた。このように、わずか 5 年の間に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。

## E. 参考文献

- 1) 河村葉子、杉田たき子、和久井千世子、米谷民雄：非フタル酸エステル系可塑剤使用と表示されたポリ塩化ビニル製手袋中の未知化合物の同定，*食品衛生学雑誌*，43，215-220 (2002)
- 2) B-B. Sandra, B. Maurus, P. Susanne, B. Martina, A. Werner, R. Karl, H. Urs, D. Christian, G. Koni: Plasticizers in PVC Toys and Childcare Products: What Succeeds the Phthalates? *Market Survey 2007, Chromatographia*, 68, 227-234 (2008)
- 3) T. Kawakami, K. Isama, A. Matsuoka: Analysis of phthalic acid diesters, monoester, and other plasticizers in polyvinyl chloride household products in Japan, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46, 855-864 (2011)
- 4) 阿部 裕、山口未来、六鹿元雄、平原嘉親、河村葉子：ポリ塩化ビニル製玩具中の可塑剤使用実態，*食品衛生学雑誌*，53，19-27 (2012)
- 5) F. A. Arcadi, C. Costa, C. Imperatore, A. Marchese, A. Rapisarda, M. Salemi, G. R. Trimarch, G. Costa: Oral Toxicity of Bis(2-ethylhexyl) Phthalate During Pregnancy and Suckling in the Long-Event Rat, *Food and Chemical Toxicology*, 36, 963-970 (1998)
- 6) S. J. Waterman, J. L. Ambroso, L. H. Keller, G. W. Trimmer, A. I. Nikiforov, S. B. Harris: Developmental Toxicity of Di-isodecyl and Di-isononyl Phthalates in Rats, *Reproductive Toxicology*, 13, 131-136 (1999)
- 7) T. Nagao, R. Ohta, H. Marumo, T. Shindo, S. Yoshimura, H. Ono: Effect of butyl benzyl phthalate in Sprague-Dawley rats after gavage administration: a two-generation reproductive study, *Reproductive Toxicology*, 14, 513-532 (2000)
- 8) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について」平成 22 年 9 月 6 日 食安発 0906 第 1 号
- 9) 阿部 裕、六鹿元雄、平原嘉親、河村葉子：ポリ塩化ビニル製品中の 6 種のフタル酸エステル試験法，*食品衛生学雑誌*，52，309-313 (2011)
- 10) B. R. Cody, A. J. Laramée, D. H. Durst: Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. *Analytical Chemistry*, 77, 2297-2302 (2005)
- 11) C. Petucci, J. Diffendal, D. Kaufman, B. Mekonnen, G. Terefenko, B. Musselman: Direct analysis in real time for reaction monitoring in drug discovery, *Analytical Chemistry*, 79, 5064-5070 (2007)
- 12) J. M. Bennett, R. R. Steiner: Detection of gamma-hydroxybutyric acid in various drink matrices via AccuTOF-DART, *Journal of Forensic Science*, 54, 370-375 (2009)
- 13) M. Kawamura, R. Kikura-Hanajiri, Y. Goda: Simple and rapid screening for psychotropic natural products using direct analysis in real time



(DART)-TOF/MS, *Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, 129, 719-725 (2009)

14) S. Banerjee, P. K. Madhusudanan, P. S. S. Khanuja, K. S. Chattopadhyay: Analysis of cell cultures of *Taxus wallichiana* using direct analysis in real-time mass spectrometric technique, *Biomedical Chromatography*, 22, 250-253 (2008).

15) T. Ohtsuki, K. Sato, N. Sugimoto, H. Akiyama H: Absolute quantification of dehydroacetic acid in processed foods using quantitative  $^1\text{H}$  NMR, *Food Chemistry*, 141, 1322-1327 (2013)

16) T. Ohtsuki, K. Sato, Y. Abe, N. Sugimoto, H. Akiyama: Quantification of acesulfame potassium in processed foods by quantitative  $^1\text{H}$  NMR: *Talanta*, 131, 712-728 (2015)

17) 阿部 裕、山口未来、六鹿元雄、平原嘉親、河村麻衣子、花尻(木倉)瑠理、合田幸広、河村葉子: 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)

18) 杉田たき子、平山クニ、新野竜太、石橋 亨、山田 隆: ポリ塩化ビニル製玩具中のフタル酸エステル含有量、*食品衛生学雑誌*、42、48-55 (2001)

19) 河村葉子、六鹿元雄、和久井千世子、棚元憲一: ポリ塩化ビニル中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジイソノニル試験法、*日本食品化学学会誌*、9、101-106 (2002)

20) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審

査課長通知「指定おもちゃの範囲等に関するQ&Aについて」平成21年9月14日 食安基発0914第2号

21) J. T. Shelley, G. M. Hieftje: Ionization matrix effects in plasma-based ambient mass spectrometry sources, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, 345-350 (2010)

22) R. Paseiro-Cerrato, G. O. Noonan, T. H. Begley: Development of a rapid screening method to determine primary aromatic amines in kitchen utensils using direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS), *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31, 537-545 (2014)

## F. 健康被害情報

特になし

## G. 研究発表

### 1. 学会発表

1) 阿部 裕、山口未来、穠山 浩、六鹿元雄: GC/MS を用いたフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響. 第51回全国衛生化学技術協議会年会(2014.11)

阿部 裕、山口未来、六鹿元雄、穠山 浩: LC/MS/MS を用いたポリ塩化ビニル中のフタル酸エステル分析法. 第108回日本食品衛生学会学術講演会(2014.12)

山口未来、阿部 裕、六鹿元雄、穠山 浩: GC/MS/MS を用いた食品中の器具・容器包装に由来する添加剤の分析. 第108回日本食品衛生学会学術講演会(2014.12)

## H. 知的財産権の出願・登録状況

特になし

## 研究成果の刊行に関する一覧表

### 書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
	なし						

### 雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
	なし				