

平成27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28(2016)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

<その1> DART-OT/MS を用いた 10 種のフタル酸エステルの迅速  
スクリーニング法の開発 . . . . . 3

<その2> NMR を用いたポリ塩化ビニル製品中のフタル酸エステル類の  
正確な定量法の開発 . . . . . 26

<その3> ポリ塩化ビニル製玩具の使用可塑剤実態調査 . . . . . 40

. 研究成果の刊行に関する一覧表 . . . . . 64

## 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

合成樹脂やゴム製品には様々な添加剤が使用される。その添加剤の一種である可塑剤は製品に柔軟性を付与するために添加されるが、軟質のポリ塩化ビニル（PVC）製品などでは他の添加剤と比べて添加量が多いことが知られている。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される可能性が高い。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。そのため可塑剤の使用実態を把握するとともにその暴露予測を行うことは、リスク管理および食品衛生上重要かつ急務であると考えられる。しかし、一般的なGCによる可塑剤の分析においては、試験溶液の調製および測定に時間がかかるうえ、含有される可塑剤の種類や量によっては精度よく定量することが困難な場合もある。そこで本研究では、DART-OT/MS および NMR を用いた迅速、簡易かつ正確な可塑剤分析法の検討を行うとともに、市販 PVC 製玩具の使用可塑剤実態調査を行うこととした。このうち本年度は、「<その1>DART-OT/MS を用いた 10 種の PAEs の迅速スクリーニング法の開発」、GC による分析では定量が困難な場合の定量法として、「<その2>NMR を用いた PVC 製品中の PAEs の正確な定量法の開発」を試みた。また、これらを組み合わせた乳幼児用玩具の PAEs 規制に適応したスクリーニング～定量までの一連の流れを構築した。さらに、「<その3>PVC 製玩具の使用可塑剤実態調査」を行い、過去の調査結果と比較し、市販製品中の可塑剤の使用傾向の変化を調べた。

「<その1>DART-OT/MSを用いた10種のPAEsの迅速スクリーニング法の開発」では、上記で開発したDART-OT/MS法を改良し、10種類のPAEsの迅速スクリーニング法を新たに開発し、さらにその精度を確認した。10種類のPAEsをより高感度に検出するためにMS/MS測定条件の最適化を行い、10種のPAEsを0.05または0.1%含有するPVC製シートを測定したその結果、標準品と同じMS/MSスペクトルが得られ、PVC製品中のPAEsを正確に検出することができた。さらにPVC製玩具25検体を測定した結果、PAEsを含有する9検体を全て選び出すことができた。また、PAEsを規格値以上含有すると判定する閾値を設定することにより、含有量が0.1%未満のPAEsを検出する頻度を大幅に低減できた。このように、DART-OT/MSによる10種のPAEsのスクリーニング法は迅速、簡易かつ正確であるため、非常に優れた方法であると考えられた。

「 < その 2 > NMRを用いたPVC製品中のPAEsの正確な定量法の開発」では、はじめにPAEsおよび代表的な可塑剤のNMRスペクトルデータを取集した。その結果から、定量用シグナルとしてPAEsの芳香族環に由来する $\delta$ 7.66および7.76 ppmの二つのシグナルを選択した。また、測定溶媒はアセトン- $d_6$ もしくはメタノール- $d_4$ 、内標準物質はマレイン酸およびBTMSBを用いることとした。PVC製品材質中のPAEs濃度が1~50%の場合は、試験溶液を内標準物質含有の重溶媒に転溶して測定するのみで、回収率100.0~103.0%、標準偏差0.2~2.0%と真度、精度ともに非常に良好な結果が得られた。一方、PAEs濃度が0.1%の場合は、十分な感度が得られなかったため、アルミナカートリッジカラムを用いた簡易精製を行うこととした。これにより、回収率は91.2~101.3%、標準偏差は0.7~2.2%と良好な結果が得られた。本法はGC/MSよりも真度・精度ともに良好な方法であると考えられた。

上記1~3において開発した方法を組み合わせることにより、PAEs規制に適應したスクリーニング~定量までの一連の流れを構築した。これにより乳幼児用玩具のPAEs試験における試験を実施する検体数を減少させることができ、GC分析法では定量が困難と考えられる場合の的確な適否判定が可能となった。

「 < その 3 > PVC製玩具の使用可塑剤実態調査」では、GC/MSを用いてPVC製玩具約500検体の可塑剤使用実態調査を行うとともに、2009年度の調査結果と比較し、市販製品中の可塑剤の使用傾向の変化を調べた。約500検体から15種類の可塑剤が検出されたが、いずれもこれまでに検出報告があるものであった。DEHTPの検出率が最も高く、約65%の試料から検出された。指定おもちゃに限定してみてもDEHTPの検出率が最も高く、2009年度と比べ大幅に上昇していたが、含有量は減少していた。その他の可塑剤の検出率は同程度もしくは低下傾向にあったが、含有量はDEHTPと同様に減少していた。一方、指定おもちゃ以外でもDEHTPが最も多く検出され、検出率も2009年度と比べて増加していたが、含有量は低下していた。また、PAEsの検出率は1/3以下に減少していた。このようにPVC製玩具に使用される可塑剤は、5年前と比べ種類に大きな違いはなかったが、DEHTPの使用頻度が大幅に上昇しており、PAEsの使用頻度は大幅に低下していた。また、可塑剤の使用量は全体的に減少していることが明らかとなった。

## 研究協力者

六鹿元雄、山口未来、大槻 崇、石附京子、佐藤恭子：国立医薬品食品衛生研究所

穠山浩：DART-OT/MS を用いた PVC 製品中可塑剤の迅速分析法の開発、第 110 回日本食品衛生学会学術講演会（2015.10）

## 健康被害情報

特になし

2) Abe Y, Yamaguchi M, Mutsuga M, Akiyama H: Development of rapid direct analysis method for plasticizers in polyvinyl chloride (PVC) product using direct analysis in real time-orbitrap mass spectrometry (DART-OT/MS), PacifiChem2015 (2015.12)

## 研究発表

1. 論文発表

特になし

2. 講演、学会発表等

1) 阿部 裕, 山口未来, 六鹿元雄, 佐藤恭子,

## 知的財産権の出願・登録状況

特になし

## <その1> DART-OT/MS を用いた 10 種のフタル酸エステルの 迅速スクリーニング法の開発

### A. 研究目的

フタル酸エステル類 (PAEs) はフタル酸の二つのカルボン酸に脂肪族もしくは芳香族炭化水素が結合した化学物質の総称であり、ポリ塩化ビニル (PVC) を主成分とする合成樹脂の可塑剤として汎用される<sup>1-4)</sup>。しかし、一部の PAEs は乳幼児に対して生殖発生毒性を有する可能性が疑われており<sup>5-7)</sup>、さらに、乳幼児がおもちゃなどの製品を口に入れたり舐めたりすることにより、製品から唾液を介して PAEs が体内に移行する可能性が指摘されている<sup>8)</sup>。そのため、2005 年に米国<sup>9)</sup>および欧州<sup>10)</sup>、2010 年には日本<sup>11)</sup>において、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) の乳幼児用玩具や育児用品への使用が禁止された。その後、米国では 2014 年 12 月にこれまで規制対象としていた 6 種 (DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP および DIDP) の PAEs のうち DNOP および DIDP を対象外とし、新たにフタル酸ジイソブチル (DIBP)、フタル酸ジ-*n*-ペンチル (DNPenP)、フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP) およびフタル酸ジ-*n*-ヘキシル (DNHexP) の 4 種を追加した 8 種の PAEs を規制対象とする改正案を公表し<sup>12)</sup>、現在改正に向けた準備が進められている。

一般的に PAEs の分析は、抽出法または溶解法により試験溶液を調製後、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器 (GC-FID) 等で測定する。試験溶液の調製法である抽出法には、アセトン・ヘキサン混液による浸漬抽出法<sup>13)</sup>やソックスレー抽出法<sup>14)</sup>やマイクロウ

エーブ抽出法<sup>15)</sup>などがあるが、抽出操作には半日から一晩程度かかる。一方の溶解法<sup>16)</sup>は、試料をテトラヒドロフランなどの有機溶媒に溶解させた後、メタノールやエタノールなど高極性の溶媒を徐々に加えることにより溶解した合成樹脂のポリマーのみを析出させ、これをろ過して取り除いたものを試験溶液とする。試験溶液の測定は GC-FID もしくは GC-質量分析計 (GC/MS) が用いられるが、DINP や DIDP を測定する場合は 30 分程度を要する。このように、PAEs の分析は操作が煩雑で時間がかかる場合があり、多くの検体の試験を行う機関では、迅速かつ簡便な分析法やスクリーニング法の開発が求められている。

我々は昨年度の本研究において、Direct Analysis in Real Time (DART) イオン源に、オービトラップ型質量分析装置 (OT/MS) を組接続させた DART-OT/MS による 6 種の PAEs の迅速分析法を開発した<sup>17)</sup>。本法は、抽出操作などの前処理が不要で、試料を直接 DART イオン源と OT/MS の間にかざすだけで試料中の 6 種の PAEs を検出可能である。分析時間は 1 試料あたり 1 分以内と非常に迅速であることから、スクリーニング法として非常に有用であると考えられた。しかし、米国で新たに規制を予定している 4 種の PAEs のうち、DIBP を除いた DNPenP、DCHP および DNHexP については昨年度の本研究において測定対象としていなかった。

そこで本年度は、昨年度の研究で対象とした 6 種の PAEs に、米国で新たに規制対象となった 4 種の PAEs を追加した全 10 種の PAEs を対象とした迅速スクリーニング法を開発した。

## B. 研究方法

### 1. 試薬類

#### 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、エタノール：残留農薬・PCB 試験用 和光純薬工業社製

テトラヒドロフラン (THF)：安定剤不含、HPLC 用 和光純薬工業社製

#### 2) 標準品

PAEs (DBP、DIBP、DNPenP、BBP、DCHP、DNHexP、DEHP、DNOP、DINP および DIDP 標準品：全てフタル酸エステル試験用 和光純薬工業株式会社製。PAEs の CAS No.、分子式、分子量などを表 1 に示した。

#### 3) 標準溶液

PAEs 標準原液：PAEs 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)。

PAEs 混合標準溶液：各 PAEs 標準原液 1 mL を 50 mL 容メスフラスコにとりアセトンを加えて 50 mL とした (20 µg/mL)。

検量線用 PAEs 混合標準溶液：PAEs 混合標準溶液をアセトンで適宜希釈して 0.01~2 µg/mL とした。

## 2. PAEs 含有 PVC 製シートの作製

10 種の PAEs を含有する製品を市場で入手することが困難であったことから、信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所にて 10 種の PAEs を含有する PVC 製シートを作製した。

### 1) 試薬等

PVC：TK-1000F 信越化学工業株式会社製  
PAEs：1. 2) 標準品と同じ。

共通可塑剤：フタル酸ジメチル (DMP)、>98% 和光純薬工業株式会社製

安定剤：TVS-8831 (ジオクチルスズ安定剤：スズ含有量 15~17%) 日東化成株式会社製

添加剤：P-551A (ポリメタクリル酸メチル (PMMA)) 三菱レイヨン株式会社製

### 2) 配合量

各添加剤配合量を表 2 に示した。PVC 製シートは DBP、DNPenP、DNHexP、DEHP および DINP を含有する A タイプ、DIBP、BBP、DCHP、DNOP および DIDP を含有する B タイプを作製した。軟質 PVC の場合は可塑剤の合計配合量が 20%、硬質 PVC の場合は合計配合量が 1%となるように ATBC を添加した。また、安定剤であるジオクチルスズ安定剤お

表 1 本研究に用いた PAEs の情報

化学名	略号	CAS No.	分子式	分子量	純度
Di- <i>n</i> -butyl phthalate	DBP	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	>99.5
Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	>99.0
Di- <i>n</i> -pentyl phthalate	DNPenP	131-18-0	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	306	>98.0
Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	312	>99.0
Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	330	>99.0
Di- <i>n</i> -hexyl phthalate	DNHexP	84-75-3	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	>98.0
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	>99.5
Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DNOP	117-84-0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	>98.0
Diisononyl phthalate	DINP	28553-12-0	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	418	>98.0
Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	446	>98.0

表2 PVC シートのPAEsおよびその他添加剤の配合量

試料*	PAEs										その他添加剤**			
	DBP	DNPenP	DNHexP	DEHP	DINP	DIBP	BBP	DCHP	DNOP	DIDP	PVC	可塑剤	安定剤	添加剤
A-S01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	NA	NA	NA	NA	NA	78	20	2	1
B-S01	NA	NA	NA	NA	NA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	78	20	2	1
A-S005	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	NA	NA	NA	NA	NA	78	20	2	1
B-S005	NA	NA	NA	NA	NA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	78	20	2	1
A-H01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	NA	NA	NA	NA	NA	97	1	2	1
B-H01	NA	NA	NA	NA	NA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	97	1	2	1

単位: %, NA: 無添加

\*試料の A および B はシートのタイプ, S および H は軟質および硬質, 数値は PAEs の配合量を示す。

\*\*可塑剤: DMP; 安定剤: ジオキシルス系安定剤; 添加剤: PMMA

表3 PVC 製玩具中の PAEs および DEHTP 含有量

可塑剤	人形1	人形7A	人形12	人形17C	人形21	人形38	人形50D	人形50F	人形76	人形78A	空気3A	空気8A	空気17A
DEHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12.1	NQ	16.4	0.5
DNOP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DINP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIBP	ND	ND	ND	NQ	ND	ND	NQ	NQ	NQ	ND	NQ	ND	ND
DBP	ND	ND	ND	NQ	ND	ND	NQ	NQ	NQ	ND	NQ	NQ	ND
BBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DNPenP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DNHexP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DCHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIDP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEHTP	ND	17.3	ND	12.8	14.3	23.3	20.3	ND	17.3	1.3	17.9	ND	30.8
試料	空気17E	ストラップ25	ストラップ36	その他19	その他24	その他34A	その他42B	その他43	その他44B	その他4A	ボール12	ボール19A	
DEHP	ND	ND	3.6	NQ	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	
DNOP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
DINP	ND	ND	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	4.1	ND	ND	ND	
DIBP	ND	ND	10.0	ND	ND	ND	5.8	ND	ND	ND	NQ	1.7	
DBP	ND	ND	2.3	ND	NQ	38.3	5.7	NQ	ND	ND	NQ	ND	
BBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
DNPenP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
DNHexP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
DCHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
DIDP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
DEHTP	ND	1.5	6.0	ND	4.0	ND	ND	4.3	ND	ND	ND	ND	

ND: < 0.05%, NQ: < 0.01%

よび添加剤である PMMA の配合量は一般的な量である 2 および 1% とした。

### 3. 試料

「<その3>ポリ塩化ビニル製玩具の使用可塑剤実態調査」において用いた PVC 製玩具 25 検体。これらの PAEs および DEHTP 含有量を表 3 にまとめた。

### 4. 装置および器具

マグネティックスターラー：REXIM RS-6DN AS ONE 社製

ロータリーエバポレーター：バキュームコントローラー V-800、ロータベーパー R-200 BÜCHI 社製

ガスクロマトグラフ/タンデム質量分析計 (GC/MS/MS): 7890A GC, 7000 TQD Agilent Technologies 社製：

DART-OT/MS: DART イオン源: DART-SVP エーエムアール社製、OT/MS: Q Exactive Thermo Fisher Scientific 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

## 5. PVC 製シート中の PAEs 含有量の確認

### 1) 試験溶液の調製

細切した試料 0.5 g を 300 mL 容ガラス製三角フラスコに採り、THF 25 mL を加えた。かく拌子を入れ、マグネティックスターラーでかく拌(400 rpm)しながらエタノール 200 mL を少量ずつ加えた。ろ紙でろ過し、ろ液およびエタノールによる洗液を 500 mL 容ガラス製ナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで濃縮乾固した。残渣にアセトン 1 mL を加え溶解し、さらにヘキサンを加え 10 mL としたものを試験溶液とした。

### 2) GC-MS/MS による測定

#### GC-MS/MS 測定条件

カラム: DB-5MS (0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm, Agilent Technologies 社製); カラム温度: 100 -20 /min-320 (10 min); 注入口温度: 250 ; 注入モード: スプリットレス; 注入量: 1.0 μL; キャリヤーガス及び流量: He 1.0 mL/min (定流量); トランスファーライン温度: 280 ; イオン源温度: 230 ; 四重極温度: 150 ; 測定モード: マルチプルリアクションモニタリング (MRM); 定量イオンおよび確認イオン ( $m/z$ ): 表 4

表4 PAEs の GC-MS/MS および DART-OT/MS における測定条件

略号	分子量	GC-MS/MS (MRM)		DART-OT/MS	
		定量イオン ( $m/z$ )	確認イオン ( $m/z$ )	プリカーサーイオン ( $m/z$ )	NCE (%)
DBP	278	223 > 149 (5)	205 > 149 (0)	279.158	10
DIBP	278	149 > 93 (20)	223 > 149 (10)		
DNPenP	306	149 > 93 (20)	237 > 149 (5)	307.189	10
BBP	312	206 > 149 (5)	91 > 65 (15)	313.143	10
DCHP	330	249 > 149 (15)	149 > 65 (30)	331.189	20
DNHexP	334	251 > 149 (5)	149 > 65 (30)	335.221	10
DEHP	390	279 > 149 (10)	113 > 71 (0)	391.283	10
DNOP	390	279 > 149 (5)	149 > 93 (15)		
DINP	418	293 > 149 (10)	149 > 93 (15)	419.315	20
DIDP	446	307 > 149 (5)	87 > 43 (5)	447.348	20

GC-MS/MS における定量イオンおよび確認イオンは、プリカーサーイオン > プロダクトイオン、括弧内の数値はコリジョンエネルギー (V) を示した



## 定量

試験溶液はアセトンで50もしくは100倍に希釈したものを GC-MS/MS に注入した。検量線は検量線用 PAEs 混合標準溶液の定量イオンのピーク面積を用いて作成し、定量は絶対検量線法により行った。

## 6. 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 L/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  
スプレー電圧：1 kV  
シースガス、AUX ガスおよびスイープガス：不使用  
測定方法：Targeted-MS<sup>2</sup> (MS/MS)  
Targeted-MS<sup>2</sup> 測定条件：表 4

### 3) 測定方法

測定方法を図 1 に示した。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て測定した。PVC 製シートおよび玩具は約 1~2 mm 幅の小片を作製し、これをピンセットでつまみ、DART イオン源と OT/MS の間に約 5 秒間かざして測定した。測定は 3 もしくは 5 回繰り返した。なお、装置のキャリブレーションは測定日毎に試料測定前に行った。

### 4) データ解析

3 もしくは 5 回の繰り返し測定により得られたトータルイオンカレントグラム (TIC) のピークをそれぞれ平均化し、得られた MS/MS スペクトルから、それぞれの TIC ピークの前後約 5 秒間の MS/MS スペクトルをバックグラウンドとして減算した。

定性は PVC 製シートおよび玩具から得ら

れた MS/MS スペクトルと標準溶液の MS/MS スペクトルを比較して行った。また、検出レベルの設定に用いたピーク強度は、得られた MS/MS スペクトルで最も高強度のプロダクトイオンのピーク強度を用いた。

## C. 研究結果と考察

### 1. DART-OT/MS を用いた 10 種の PAEs のスクリーニング法の検討

#### 1) スクリーニングのための最適 MS/MS 測定条件の検討

10 種の PAEs を見逃すことなくかつ正確に検出する必要があることから、それぞれの PAE に特徴的かつ高強度な MS/MS スペクトルが得られる最適な MS/MS 条件を設定した。

いずれの PAE においても一次 MS では分子イオンピークに相当する [M+H]<sup>+</sup> がベースピーク (スペクトルの中で最高強度のイオンのピーク) として検出されたことから、各 PAE のプリカーサーイオンは [M+H]<sup>+</sup> とした。各プリカーサーイオンを用い、コリジョンエネルギー (NCE, %) を 10, 20, 30, 40, 60 および 90% として測定し、MS/MS スペクトルを確認した (図 2)。

全ての PAEs および NCE 条件で  $m/z$  149.02 のプロダクトイオンが検出され、ほとんどの条件でベースピークに相当するピークであった。 $m/z$  149.02 は図 3 に示すようなフラグメンテーションにより生じる PAEs の代表的なフラグメントイオンであるため、PAEs を判別するための対象イオンとして最適であると考えられた。また、NCE 10 もしくは 20% の場合、 $m/z$  149.02 の他に DBP では  $m/z$  205.09、DIBP では 57.07 および 205.09、DEHP では 167.03、279.16 など、DNOP では 261.15、BBP では 91.06 および 205.09、DCHP では 167.03、249.11 および 231.10、DNPenP では 219.10、DNHexP では 223.12、DINP では 71.09、85.10、293.18 など、DIDP では 85.10、71.09、307.19

など、それぞれの PAEs に特徴的なフラグメントイオンも相対強度比が 5%以上で検出された。一方 NCE が 30%以上の場合、 $m/z$  149.02 よりも分子量が大きいフラグメントイオンはほとんど検出されず、特に NCE 60 および 90% における BBP、DINP および DIDP 以外の MS/MS スペクトルは非常に類似しており、同じプリカーサーイオンを用いる DBP と DIBP、DEHP と DNOP の判別が困難と考えられた。このことから、いずれの PAE も NCE 条件は 10 もしくは 20%が適していると考えられた。

次に、NCE を 10 および 20%のどちらが最適な NCE 条件であるか検討した。各 PAEs 標準原液を 5 回繰り返し測定し、ベースイオンについてはイオン強度の平均値と繰り返し精度 (RSD, %)、プロダクトイオンについてはイオン強度比の平均値と RSD を求めた (表 5)。ただし、プロダクトイオンについては相対強度が 5%以上のものを最大 3 つまで示し、特徴的なイオンが検出された場合はそれも示した。

#### DBP および DIBP

DBP と DIBP は異性体であるため、プリカーサーイオンは共通の  $m/z$  279.158 とした。ベースピークはいずれも  $m/z$  149.02 で NCE 10 および 20%のときのイオン強度を比較すると、DBP では NCE 10%、DIBP では NCE 20%の場合にイオン強度が大きかったが、これらは有意な差ではなかったため、いずれの NCE でも同等に検出可能であると考えられた。なお、イオン強度の RSD は 50%以上とばらつきが大きかったが、これは試料導入が自動ではなく手動であるためイオン導入が一定ではなかったためであると推測された。

検出されたプロダクトイオンとそれぞれのベースピークに対する強度比を比較した。NCE 10%とした場合、DIBP では  $m/z$  57.07 と 205.09 のイオン強度比が 5%以上であったが、NCE 20%とした場合、イオン強度比が 5%以

上のプロダクトイオンは  $m/z$  57.07 だけであった。したがって、より多くのプロダクトイオンが検出される NCE 10%の方が適していると考えられた。NCE 10%とした場合、DBP では  $m/z$  205.09 のイオン強度比は 10.8%であり、DIBP では 5.5%であった。また DBP では  $m/z$  57.07 は検出されなかったが、DIBP では検出され、そのイオン強度比は 14.4%であった。これらの RSD は 3.5~4.6%と非常に良好で、試料導入にばらつきがあっても常に一定のイオン強度比で検出されることが示唆された。

以上の結果から、プリカーサーイオンを  $m/z$  279.158、NCE 10%とし、ベースピークが  $m/z$  149.02、プロダクトイオンとして  $m/z$  205.09 が約 11%の強度比で検出されれば DBP、ベースピークが  $m/z$  149.02、プロダクトイオンとして  $m/z$  57.07 および 205.09 のイオン強度比がそれぞれ約 14%および約 6%で検出されれば DIBP を含有していると判断可能であると考えられた。

#### DNPenP

DNPenP のプリカーサーイオンは  $m/z$  307.189 とした。ベースピークはいずれの NCE でも  $m/z$  149.02 となった。このときのイオン強度には有意差はなく、いずれの NCE でも同等に検出可能であると考えられた。一方 NCE 10%ではプロダクトイオンとして  $m/z$  219.10 が 8.9%のイオン強度比で検出されたが、NCE 20%では 5%以下となった。したがってより多くのプロダクトイオンが検出される NCE 10%が適切であると考えられた。

以上の結果から、プリカーサーイオンを  $m/z$  307.189、NCE 10%とし、ベースピークが  $m/z$  149.02、プロダクトイオンとして  $m/z$  219.10 が約 9%の強度比で検出されれば DNPenP を含有していると判断可能であると考えられた。

表5 DART-MS/MS 測定における各 PAEs から検出されたプロダクトイオンの強度および強度比

PAE	プリカーサー イオン (m/z)	NCE	プロダクトイオン 1			プロダクトイオン 2			プロダクトイオン 3			特徴的なプロダクトイオン		
			m/z	イオン強度		m/z	イオン強度比		m/z	イオン強度比		m/z	イオン強度比	
				平均値	RSD		平均値	RSD		平均値	RSD		平均値	RSD
DBP	279.158	10	149.02	4.85E+08	61.9	205.09	10.8	3.6	-	-	-	-	-	-
		20	149.02	4.68E+08	52.2	205.09	10.3	4.8	-	-	-	-	-	-
DIBP	279.158	10	149.02	3.92E+08	38.2	57.07	14.4	3.5	205.09	5.5	4.6	-	-	-
		20	149.02	3.99E+08	32.6	57.07	13.1	21.2	-	-	-	-	-	-
DNPenP	307.189	10	149.02	2.48E+08	54.1	219.10	8.9	3.9	-	-	-	-	-	-
		20	149.02	2.46E+08	88.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BBP	313.143	10	91.06	1.42E+08	47.0	149.02	60.9	3.0	205.09	11.9	9.9	-	-	-
		20	91.06	2.16E+08	82.6	149.02	60.2	1.3	205.09	6.6	1.9	-	-	-
DCHP	331.189	10	167.04	2.49E+08	33.3	149.02	68.0	1.6	249.11	43.7	2.3	231.10	8.4	1.5
		20	167.04	4.13E+08	48.3	149.02	75.7	3.2	249.11	22.3	1.2	-	-	-
DNHexP	335.221	10	149.02	3.42E+08	41.1	233.12	9.0	1.4	-	-	-	-	-	-
		20	149.02	2.14E+08	50.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DEHP	391.283	10	149.02	1.56E+08	62.4	167.04	49.5	1.6	71.09	26.2	1.9	279.16	16.8	9.0
		20	149.02	1.92E+08	53.9	167.04	40.5	6.2	71.09	19.3	3.9	-	-	-
DNOP	391.283	10	149.02	2.80E+08	58.8	261.15	12.3	7.4	-	-	-	-	-	-
		20	149.02	2.88E+08	37.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DINP	419.315	10	71.09	8.25E+07	31.2	85.10	84.3	4.9	149.02	62.1	5.0	127.15	64.3	11.4
		20	71.09	1.15E+08	31.5	149.02	77.6	2.3	85.10	70.8	1.8	293.18	4.7	7.9
DIDP	447.348	10	85.10	3.19E+07	55.6	141.17	76.2	1.1	71.09	63.2	3.1	149.02	18.5	6.2
		20	85.10	3.46E+07	62.1	71.09	74.0	7.4	149.02	40.3	6.0	307.19	4.9	6.1

イオン強度および強度比の平均値およびRSD (%) は 5 回の繰返し測定から算出した。

プロダクトイオンは強度比が 5% 以上のものを最大 3 つまで示した。

### BBP

BBP のプリカーサーイオンは  $m/z$  313.143 とした。いずれの NCE 条件でも  $m/z$  91.06 がベースピークとして検出され、このときのイオン強度を比較しても有意差は見られなかったこと。したがって、いずれの NCE でも同等に検出可能であると考えられた。また  $m/z$  149.02 はイオン強度比が約 60%で検出され、この他に  $m/z$  205.09 のプロダクトイオンが強度比 11.9% (NCE 10%) もしくは 6.6% (NCE 20%) で検出された。これらのイオン強度比の RSD はいずれの NCE でも良好であったため、どちらの NCE を選択しても精度に問題はないと考えられたが、 $m/z$  205.09 におけるイオン強度比が大きい方が確実に判断可能であるため、NCE 10%の方が適していると考えられた。

以上の結果から、プリカーサーイオンを  $m/z$  313.143、NCE 10%とし、ベースピークが  $m/z$  91.06、プロダクトイオンとして  $m/z$  149.02 および 205.09 がそれぞれ約 60 および 12%の強度比で検出されれば BBP を含有していると判断可能であると考えられた。

### DCHP

DCHP のプリカーサーイオンは  $m/z$  331.189 とした。いずれの NCE 条件でも  $m/z$  167.03 がベースピークとして検出され、149.02 はイオン強度比が 68 もしくは 76%で検出された。この他に  $m/z$  249.11 や 231.10 のプロダクトイオンも検出された。いずれも特徴的な MS/MS スペクトルであったが、NCE 10%ではプリカーサーイオンの  $m/z$  331.19 も検出されておりフラグメント化 (フラグメンテーション) が不十分であると考えられた。

以上の結果から、プリカーサーイオンを  $m/z$  331.189、NCE 20%とし、ベースピークが  $m/z$  167.04、プロダクトイオンとして  $m/z$  149.02 および 249.11 がそれぞれ約 76 および 22%の強度比で検出されれば DCHP を含有し

ていると判断可能であると考えられた。

### DNHexP

DNHexP のプリカーサーイオンは  $m/z$  335.221 とした。ベースピークはいずれの NCE でも  $m/z$  149.02 であった。また、このときのイオン強度には有意差はなかったため、いずれの NCE でも同等に検出可能であると考えられた。一方、NCE 10%ではプロダクトイオンとして  $m/z$  223.12 が 9.0%のイオン強度比で検出されたが、NCE 20%では 5%以下となった。したがって NCE は 10%が適していると考えられた。

以上の結果から、プリカーサーイオンを  $m/z$  335.221、NCE 10%とし、ベースピークが  $m/z$  149.02、プロダクトイオンとして  $m/z$  223.12 が約 9%の強度比で検出されれば DNHexP を含有していると判断可能であると考えられた。

### DEHP および DNOP

DEHP と DNOP も異性体であるためプリカーサーイオンは共通の  $m/z$  391.283 とした。NCE 10 および 20%のときのベースピークのイオン強度には有意差はなかったため、いずれの NCE でも同等に検出可能であると考えられた。検出されたプロダクトイオンを比較すると、NCE 10%の場合、DEHP では  $m/z$  113.13、167.03 および 279.16、DNOP では  $m/z$  261.15 のプロダクトイオンが 5%以上の強度比でそれぞれ特徴的に検出され、また、RSD も 1.6~9.0%と良好であった。一方 NCE 20%の場合、DEHP の  $m/z$  279.16 のイオン強度比が 5%未満となり、さらに DNOP の  $m/z$  261.15 が検出されなかった。

以上の結果から、プリカーサーイオンを  $m/z$  391.283、NCE 10%とし、ベースピークが  $m/z$  149.02、プロダクトイオンとして  $m/z$  167.04、71.09 および 279.16 のイオン強度比がそれぞれ約 50、26 および 17%で検出されれば DEHP、ベースピークが  $m/z$  149.02、プ

ロダクトイオンとして  $m/z$  261.15 のイオン強度比が約 12% で検出されれば DNOP を含有していると判断可能であると考えられた。

#### DINP

DINP のプリカーサーイオンは  $m/z$  419.315 とした。いずれの NCE 条件でも  $m/z$  71.09 がベースピークとして検出され、 $m/z$  149.02 はイオン強度比が 62 もしくは 78% で検出された。この他に  $m/z$  85.10、127.15、293.18 などのプロダクトイオンも検出された。いずれの NCE でも特徴的な MS/MS スペクトルが得られたが、NCE 10% ではプリカーサーイオンの  $m/z$  419.32 が 20% 以上の強度比で検出されておりフラグメンテーションが不十分であると考えられた。

以上の結果から、プリカーサーイオンを  $m/z$  419.315、NCE 20% とし、ベースピークが  $m/z$  71.09、プロダクトイオンとして  $m/z$  149.02、85.10 および 127.15 がそれぞれ約 78、71 および 26% の強度比で検出されれば DINP であると判別可能であると考えられた。

#### DIDP

DIDP のプリカーサーイオンは  $m/z$  447.348 とした。いずれの NCE 条件でも  $m/z$  85.10 がベースピークとして検出され、 $m/z$  149.02 はイオン強度比が 19 もしくは 40% で検出された。この他に  $m/z$  71.09、141.17、307.19 などのプロダクトイオンも検出された。いずれの NCE でも特徴的な MS/MS スペクトルが得られたが、NCE 10% ではプリカーサーイオンの  $m/z$  447.35 が 50% 以上の強度比で検出されておりフラグメンテーションが不十分であると考えられた。

以上の結果から、プリカーサーイオンを  $m/z$  447.348、NCE 20% とし、ベースピークが  $m/z$  85.10、プロダクトイオンとして  $m/z$  71.09、149.02 および 141.17 がそれぞれ約 74、40 および 22% の強度比で検出されれば DIDP であると判別可能であると考えられた。

以上の結果をもとに決定した最適な DART-OT/MS 測定条件を表 4 にまとめた。

## 2) DEHTP と PAEs の判別

DEHP の位置異性体である DEHTP からは DART-MS 分析において  $m/z$  391.28 の他に  $m/z$  279.16 のイオンも高強度で検出された<sup>17)</sup>。また DEHTP の PVC 製玩具への使用頻度については昨年実施した実態調査から近年増加していることが明らかとなっている<sup>17)</sup>。したがって、 $m/z$  391.28 および 279.16 をプリカーサーイオンとする PAEs である DEHP、DNOP、DBP および DIBP と DEHTP との区別ができなければ、DEHTP を含有する試料を DEHP などの PAEs を含有する試料と誤って判定してしまい、スクリーニングの効率が大幅に低下することとなる。そこで、DEHTP 標準原液を前項で決定した DEHP/DNOP および DBP/DIBP の測定条件で測定したときの MS/MS スペクトルを確認した。図 4 に  $m/z$  391.283 もしくは 279.158 をプリカーサーイオン、NCE 10% としたときの DEHTP、DEHP、DNOP、DBP および DIBP の MS/MS スペクトルを示した。いずれの条件においても DEHTP からは  $m/z$  149.02 のプロダクトイオンは検出されなかった。したがって、DEHTP を含有する試料からは、 $m/z$  391.28 および 279.16 をプリカーサーイオンとしたときにピークが TIC 上で検出されるが、それらのピークから得られた MS/MS スペクトルには  $m/z$  149.02 のプロダクトイオンは検出されないため、DEHTP と DEHP、DNOP、DBP および DIBP は判別可能であると考えられた。

一方、DART-MS によるイオン化は共存する化合物が多い場合に阻害されやすい<sup>18)</sup>。特に DEHTP の含有量は最大で 45% 程度使用されることがあり<sup>2)</sup>、PAEs の含有量が規格値相当 (0.1%) のであった場合、PAEs のイオン化およびフラグメンテーションが阻害される

可能性がある。特に DEHP および DNOP はブリカーサーイオンが DEHTP と同じ  $m/z$  391.283 であるため、阻害を受ける可能性がある。そこで、DEHTP と DEHP または DNOP の含有量に差があっても DEHP または DNOP を確実に検出することが可能か否かを確認した。DEHTP の含有量はこれまで報告された最大含有量 (45%) よりも多い 50% とし、PAEs の規格値が 0.1% であることから、含有量の差は 500 倍とした。すなわち、DEHTP と DEHP (もしくは DNOP) をそれぞれ 10,000 および 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  含有する混合標準溶液を調製し、そのときの MS/MS スペクトルを確認した。

その結果を図 5 に示した。DEHP と DEHTP からはいずれも  $m/z$  167.03 のフラグメントイオンが検出されるため、そのイオン強度比は DEHP の標準品とは異なっていたが、PAEs に特徴的な  $m/z$  149.02 のプロダクトイオンは検出した。一方 DNOP でもイオン強度比は標準品とは異なっていたが、 $m/z$  149.02 が検出し、さらに DNOP に特有の  $m/z$  261.16 も検出した。したがって、DEHTP を大量に含有する試料であっても  $m/z$  149.02 のイオンを指標とすれば、DEHP もしくは DNOP の含有の有無を判別可能であった。

次に、DBP および DIBP についても検討した。DEHTP と DBP (もしくは DIBP) をそれぞれ 10,000 および 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  含有する混合標準溶液を調製し、そのときの MS/MS スペクトルを確認した。DBP、DIBP とともに PAE に特徴的な  $m/z$  149.02 のプロダクトイオンが検出された。また、DBP および DIBP のプロダクトイオンである  $m/z$  205.09 も標準品のイオン強度比とは異なっていたが検出された。したがって、DEHTP を大量に含有する試料であっても  $m/z$  149.02 および 205.09 のイオンを指標とすれば、DBP もしくは DIBP の含有の有無を判別可能であった。

### 3) PVC 製品中の PAEs の MS/MS スペクトルの確認

#### PVC 製シート中の PAEs 含有量

PAEs 含有量が 0.1% の PVC 製品でも標準溶液と同様の MS/MS スペクトルが得られることを確認した。0.1% 程度の PAEs を含有する PVC 製品を市場から入手することはできなかったため、PAEs を含有する PVC 製シートを作製した。PVC 製シートは含有する PAEs の種類が異なる 2 種類 (A タイプ: DBP、DNPenP、DNHexP、DEHP および DINP を含有; B タイプ: DIBP、BBP、DCHP、DNOP および DIDP を含有) を作製した。

PVC 製シート中の PAEs 含有量は、溶解法および GC-MS/MS を用いた定量法により確認した。その結果を表 6 に示した。軟質 PVC 製シートでは A タイプの DNPenP、DNHexP、DEHP および DINP、B タイプの DCHP、DNOP および DIDP で含有量が配合量よりも高い傾向を示し、硬質 PVC 製シートでは A タイプの DBP および DNPenP、B タイプの DIBP、BBP および DCHP が低い傾向を示した。配合量を 100% としたときの含有量の割合は 75~131% であり、シート中の含有量はほぼ配合量と一致していた。

#### PVC 製シート中の MS/MS スペクトル

PVC 製シートを DART-OT/MS で測定し、各 MS/MS 条件における TIC および MS/MS スペクトルを確認した。PAEs 含有量が 0.1% の軟質 PVC 製シート (Sheet A-S01 および Sheet B-S01) を 5 回測定して得られた各 MS/MS 条件の TIC を図 6 に、0.75 分付近のピーク (3 回目の測定) から得られたそれぞれの MS/MS スペクトルを図 7 に示した。さらに、5 回繰り返して測定したときの各プロダクトイオン強度比の平均値と RSD (%) を表 7 にまとめた。

Sheet A-S01 では DBP および DIBP 用の  $m/z$  279.159、DNPenP 用の  $m/z$  307.189、DNHexP

表6 PVC シート中の PAEs 含有量

試料		PAEs				
Aタイプ	DBP	DNPenP	DNHexP	DEHP	DINP	
A-S01	0.092 ± 0.001 (0.7)	0.112 ± 0.000 (0.3)	0.116 ± 0.000 (0.4)	0.114 ± 0.002 (1.4)	0.109 ± 0.004 (3.5)	
A-S005	0.043 ± 0.001 (2.8)	0.059 ± 0.002 (3.9)	0.068 ± 0.003 (4.5)	0.063 ± 0.000 (0.7)	0.066 ± 0.002 (3.1)	
A-H01	0.075 ± 0.002 (2.7)	0.079 ± 0.002 (2.3)	0.097 ± 0.002 (1.7)	0.100 ± 0.002 (1.6)	0.102 ± 0.002 (2.1)	
Bタイプ	DIBP	BBP	DCHP	DNOP	DIDP	
B-S01	0.098 ± 0.001 (1.4)	0.095 ± 0.003 (3.4)	0.104 ± 0.004 (3.8)	0.116 ± 0.006 (5.1)	0.120 ± 0.006 (5.0)	
B-S005	0.046 ± 0.001 (2.8)	0.049 ± 0.001 (1.8)	0.063 ± 0.001 (2.2)	0.062 ± 0.004 (6.3)	0.057 ± 0.004 (6.4)	
B-H01	0.090 ± 0.002 (2.0)	0.083 ± 0.001 (0.8)	0.084 ± 0.006 (7.2)	0.106 ± 0.008 (7.7)	0.110 ± 0.013 (12.2)	

数値は平均値 (%) ± 標準偏差 (RSD, %) (n=5)

表7 PVC製シート(軟質0.1%)におけるプロダクトイオンの強度比およびRSD

PAE	シート タイプ	プリカーサー イオン (m/z)	NCE	プロダクトイオン 1			プロダクトイオン 2			プロダクトイオン 3			特徴的なプロダクトイオン		
				m/z	イオン強度比		m/z	イオン強度比		m/z	イオン強度比		m/z	イオン強度比	
					平均値	RSD		平均値	RSD		平均値	RSD		平均値	RSD
DBP	A	279.16	10	149.02	100	-	205.09	10.5	2.8						
DIBP	B			149.02	100	-	57.07	14.3	6.6	205.09	5.6	5.9			
DNPenP	A	307.19	10	149.02	100	-	219.10	9.2	2.7						
BBP	B			91.06	100	-	149.02	63.0	2.0	205.09	11.9	1.6			
DCHP	B	331.19	20	167.03	100	-	149.02	78.1	3.4	249.11	22.3	4.0			
DNHexP	A			149.02	100	-	233.12	8.5	3.2						
DEHP	A	391.28	10	149.02	100	-	167.03	49.5	3.8	71.09	26.7	5.0	279.16	15.4	4.4
DNOP	B			149.02	100	-	261.15	12.5	3.7						
DINP	A	419.32	20	71.02	100	-	85.10	69.7	1.8	149.02	68.4	2.9	293.18	4.8	9.7
DIDP	B			447.35	20	85.10	100	-	71.09	75.8	2.2	149.02	42.2	3.9	307.19

イオン強度比の平均値および RSD の単位は %  
プロダクトイオンは強度比が 5% 以上のものを最大 3 つまで示した。

用の  $m/z$  335.221、DEHP および DNOP 用の  $m/z$  391.283、DINP 用の  $m/z$  419.315 をプリカーサーイオンとしたときに、TIC 上に 5 本のピークが確認された。しかし、BBP 用の  $m/z$  313.143、DCHP 用の  $m/z$  331.189、DIDP 用の  $m/z$  447.348 をプリカーサーイオンとしたときには TIC 上にピークはほとんど確認されなかった。また、約 0.75 分のピークから得られたそれぞれの MS/MS スペクトルおよびプロダクトイオン強度比は DBP、DNPenP、DNHexP、DEHP および DINP 標準品の MS/MS スペクトル(図 2、表 5)と良く一致した。

Sheet B-S01 では、DBP および DIBP 用の  $m/z$  279.159、BBP 用の  $m/z$  313.143、DCHP 用の  $m/z$  331.189、DEHP および DNOP 用の  $m/z$  391.283、DIDP 用の  $m/z$  447.348 をプリカーサーイオンとしたときに、TIC 上に 5 本のピークが確認された。しかし、DNPenP 用の  $m/z$  307.189、DNHexP 用の  $m/z$  335.221、DINP 用の  $m/z$  419.315 をプリカーサーイオンとしたときには TIC 上にピークはほとんど確認されなかった。約 0.75 分のピークから得られたそれぞれの MS/MS スペクトルおよびプロダクトイオン強度比は DIBP、BBP、DCHP、DNOP および DIDP 標準品の MS/MS スペクトル(図 2、表 5)と良く一致した。

さらに、硬質で PAEs 含有量が 0.1% の PVC 製シートおよび軟質で PAEs 含有量が 0.05% の PVC 製シートからも同様の TIC および MS/MS スペクトルが得られた。

以上の結果から、PVC 製品中に PAEs が含有されていれば、各 MS/MS 条件における TIC 上にピークが検出され、そのピークから得られた MS/MS スペクトルは標準品とほとんど同じであることが明らかとなった。したがって、PVC 製試料中に 0.1% 以上含有される PAEs を確実に検出可能であることが示され

た。また、含有されていなければ TIC 上にピークが検出されない、もしくはされたとしても MS/MS スペクトルが標準品と異なっていた。

#### 4) スクリーニング法の検証

##### PVC 製玩具を用いたスクリーニング

PVC 製玩具 25 検体を対象とし、本スクリーニング法による 10 種の PAEs の含有の有無を確認した。測定は一つの試料につき 5 回行い、そのうち最も大きいピークを解析に用いて PAEs の含有の有無を判断した。

DART-OT/MS により 10 種の PAEs のうちいずれかが検出された場合は○、いずれの PAEs も検出されなかった場合は×とし、GC/MS により測定した各 PAEs および DEHTP 含有量とともに表 8-1 に示した。また、その結果を「DART-OT/MS で○かつ GC/MS で 0.1%以上」、「DART-OT/MS で○かつ GC/MS で 0.1%未満」、「DART-OT/MS で×かつ GC/MS で 0.1%以上」および「DART-OT/MS で不検出かつ GC/MS で 0.1%未満」に分類し、表 8-2 にまとめた。

その結果、DIBP が 17 検体、DBP が 14 検体、DEHP が 7 検体、DINP が 2 検体で「PEAs 検出」と判定され、合計で 40 データの判定結果が「PEAs 検出」となった。このうち GC/MS による PAEs 含有量が規格値の 0.1% 以上であったものが 12 データ、0.1% 未満のものが 28 データあった。一方、「PEAs 不検出」と判定された 210 データについては、GC/MS においてもすべての PAEs 含有量は 0.1% 未満であった。

このように、DART-OT/MS を用いたスクリーニングによって、PVC 製品中に規格値以上含有される PAEs を見逃すことなく確実に検出可能であることが示された。



表8-1 DART-OT/MSによるPVC製玩具のスクリーニング結果

試料	人形1		人形7A		人形17C		人形21		人形38	
	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS
DBP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	○	< 0.05	×	< 0.01
DIBP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	○	< 0.05	×	< 0.01
DNPenP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
BBP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DCHP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DNHexP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DNOP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DINP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DIDP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHTP	×	< 0.01	○	17.3	×	< 0.01	○	12.8	○	14.3
試料	人形50D		人形50F		人形76		人形78A		空気3A	
Plasticizers	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS
DBP	×	< 0.01	○	< 0.05	○	< 0.05	○	< 0.05	×	< 0.01
DIBP	×	< 0.01	○	< 0.05	○	< 0.05	○	< 0.05	○	< 0.01
DNPenP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
BBP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DCHP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DNHexP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	○	12.1
DNOP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DINP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DIDP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHTP	○	23.3	○	20.3	×	< 0.01	○	17.3	○	1.3
試料	空気8A		空気17A		空気17E		ストラップ25		ストラップ36	
Plasticizers	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS
DBP	○	< 0.05	○	< 0.05	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DIBP	○	< 0.05	×	< 0.01	○	< 0.01	○	< 0.01	×	< 0.01
DNPenP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
BBP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DCHP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DNHexP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHP	○	< 0.05	○	16.4	○	0.5	×	< 0.01	×	< 0.01
DNOP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DINP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DIDP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHTP	○	17.9	×	< 0.01	○	30.8	×	< 0.01	×	1.5
試料	その他19		その他24		その他34A		その他42B		その他43	
Plasticizers	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS
DBP	○	2.3	×	< 0.01	○	< 0.05	○	38.3	○	5.7
DIBP	○	10.0	○	< 0.01	○	< 0.01	×	< 0.01	○	5.8
DNPenP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
BBP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DCHP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DNHexP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHP	○	3.6	○	< 0.05	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DNOP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DINP	○	< 0.05	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DIDP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHTP	○	6.0	×	< 0.01	○	4.0	×	< 0.01	×	< 0.01
試料	その他44B		その他4A		ボール12		ボール19A		ボール29B	
Plasticizers	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS	DART	GC/MS
DBP	○	< 0.05	○	< 0.01	○	< 0.01	○	< 0.05	×	< 0.01
DIBP	○	< 0.01	○	< 0.01	○	< 0.01	○	< 0.05	○	1.7
DNPenP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
BBP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DCHP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DNHexP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHP	○	0.2	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DNOP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DINP	×	< 0.01	○	4.1	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DIDP	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01	×	< 0.01
DEHTP	○	4.3	×	< 0.01	×	< 0.01	○	< 0.01	×	< 0.01

表8-2 スクリーニング結果のまとめ

PAE	DART-OT/MS: ○			DART-OT/MS: ×		
	GC/MS		Total	GC/MS		Total
	> 0.1	< 0.1		> 0.1	< 0.1	
DBP	3	11	14	0	11	11
DIBP	3	14	17	0	8	8
DNPenP	0	0	0	0	25	25
BBP	0	0	0	0	25	25
DCHP	0	0	0	0	25	25
DNHexP	0	0	0	0	25	25
DEHP	5	2	7	0	18	18
DNOP	0	0	0	0	25	25
DINP	1	1	2	0	23	23
DIDP	0	0	0	0	25	25
Total	12	28	40	0	210	210
試料1検体あたり	9	10	19	0	6	6

### 規格試験のための検出レベルの設定

DART-OT/MS を用いて、PVC 製品中に規格値以上含有される PAEs を確実に検出可能であることが示された。

しかし、DART-OT/MS による測定は GC/MS に比べ高感度であるうえ、クロマトグラフィーによる含有成分の分離を行わないため、GC/MS では定量下限未満とされた PAEs であっても多くが「PAEs 検出」と判定された。そのため、スクリーニング評価に用いた PVC 製玩具 25 検体中 19 検体はいずれかの PAEs を含有すると判定されたが、このうち 10 検体は全ての PAEs 含有量が 0.1%未満であり、規格試験のスクリーニング法としての効率は、決して良いものではなかった。

Paseiro-Cerrato らは、DART-MS を用いた溶出溶液中の芳香族第一級アミン類分析において、検出されたアミン類のピークの検出レベル (Threshold level) を調整することでスクリーニング効率を高める方法を報告している<sup>19)</sup>。本研究で開発した 10 種の PAEs のスクリーニング法においても、PAE ごとに適当なピークの検出レベルを設定し、その検出レベルを超過した場合のみを「PAEs 検出」と判定する

ことで、スクリーニングの効率の改善が可能か否かを検討した。また、PAEs は今回検出された DBP、DIBP、DEHP および DINP を対象とし、PAEs 含有量が約 0.1%の軟質 PVC 製シート (Sheet A-S01 および Sheet B-S01) を用いて検証した。PVC 製シートから 5 個の切片を取り、各 3 回ずつ計 15 回行った。一例として、DBP の TIC を図 8 に示した。また、各ピークから得られた MS/MS スペクトルのうち、最も高強度のプロダクトイオンの強度を表 9 に示した。

スクリーニングにおいて最も重要なことは、規制対象の PAEs が含有している試料を見逃さず、確実に検出することである。そのため検出レベルは、15 回の繰返し測定の中で最も低いプロダクトイオン強度とした。しかし図 3 に示したように、ピーク強度が他に比べ極端に低い場合があった。これは、試料導入がうまくいかずイオン化が不十分だったためと考えられた。そこで、極端に低い値を除いた中で最も低いプロダクトイオン強度を検出レベルとした。

表 10 に新たに設定した検出レベルを用いて再度判定したときの結果をまとめた。その

表9 PVC 製シートの繰返し測定による閾値の設定

PAEs	Product ion	試験片	回数			検出レベル
			1	2	3	
DBP	Product ion 149.02	1	2.43.E+07	2.86.E+07	3.47.E+07	2.43.E+07
		2	6.44.E+07	1.08.E+08	4.12.E+06	
		3	6.92.E+07	1.20.E+08	3.87.E+07	
		4	1.03.E+08	1.69.E+08	8.22.E+07	
		5	5.72.E+07	8.21.E+07	1.25.E+08	
DIBP	Product ion 149.02	1	2.99.E+07	2.28.E+07	9.57.E+06	7.67.E+06
		2	4.56.E+06	1.02.E+07	3.99.E+07	
		3	7.67.E+06	1.09.E+08	2.22.E+07	
		4	5.72.E+07	1.13.E+08	7.08.E+07	
		5	1.02.E+08	1.90.E+07	5.24.E+07	
DEHP	Product ion 149.02	1	2.61.E+04	3.32.E+05	2.50.E+07	3.80.E+06
		2	1.69.E+07	2.04.E+07	3.80.E+06	
		3	5.31.E+06	2.58.E+07	2.08.E+07	
		4	1.29.E+07	3.94.E+07	7.64.E+06	
		5	3.51.E+04	3.04.E+07	3.48.E+07	
DINP	Product ion 71.09	1	1.15.E+06	3.52.E+05	4.55.E+06	5.39.E+05
		2	2.35.E+06	4.75.E+06	5.54.E+05	
		3	5.60.E+05	2.98.E+06	4.24.E+06	
		4	2.64.E+06	2.28.E+06	3.40.E+06	
		5	5.39.E+05	5.41.E+06	1.15.E+06	

下線は極端に低かったため選択対象から除外

表10 スクリーニング再評価結果のまとめ

PAE	DART-OT/MS: ○			DART-OT/MS: ×		
	GC/MS		Total	GC/MS		Total
	> 0.1	< 0.1		> 0.1	< 0.1	
DBP	3	5	8	0	17	17
DIBP	3	6	9	0	16	16
DNPenP	0	0	0	0	25	25
BBP	0	0	0	0	25	25
DCHP	0	0	0	0	25	25
DNHexP	0	0	0	0	25	25
DEHP	5	1	6	0	19	19
DNOP	0	0	0	0	25	25
DINP	1	1	2	0	23	23
DIDP	0	0	0	0	25	25
Total	12	13	25	0	225	225
試料1検体あたり	9	3	12	0	13	13

結果、DIBP が 9 検体、DBP が 8 検体、DEHP が 6 検体、DINP は 2 検体で「PAEs 検出」と判定され、合計で 25 データが「PAEs 検出」となった。このうち GC/MS による PAEs の含有量が規格値の 0.1%以上のものが 12 データ、0.1%未満のものが 13 データあった。一方、DART-OT/MS で「PEAs 不検出」と判定された 225 データについては GC/MS においてもすべての含有量は 0.1%未満であった。また、試料あたりで見れば、25 検体中 12 検体は「PEAs 検出」と判定され、PAEs を規格値以上含有する 9 検体は全てこの中に含まれていた。

このように、検出レベルを設定することにより、PAEs を規格値以上含有する試料に対しては検出レベル設定前と同様の正確性を維持し、規格値未満の試料を「PEAs 検出」と判定してしまう割合を低下させることができ、PAEs の規格試験におけるスクリーニング効率が大きく改善された。

#### D. 結論

日本における乳幼児用おもちゃへの使用が制限されている DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP および DIDP の 6 種類の PAEs に加え、米国において新たに規制が予定されている DIBP、DCHP、DNPenP および DNHexP を含めた 10 種類の PAEs を対象とした DART-OT/MS を用いたスクリーニング法を開発した。標準溶液を用いて 10 種の PAEs の MS/MS 条件を最適化し、0.1%の PAEs を含有する PVC 製シートを用いて本スクリーニング法の評価を行ったところ、PAEs 含有量が 0.1%以上であれば、正確に検出可能であることが確認された。また、PVC 製玩具 25 検体を用いて同様に本スクリーニング法を評価したところ、実際の試料でも 0.1%以上 PAEs を含有する試料を正確に検出可能であった。さらに、規格試験のスクリーニング法として、

検出レベルを設定することにより、PAEs 含有量が 0.1%未満の試料の選択性を向上させた。DART-OT/MS による測定は前処理が不要でかつ迅速であることから、10 種類の PAEs を含有する試料のスクリーニング法として非常に優れた方法であると考えられる。

#### 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使用実態、食品衛生学雑誌、53、19-27 (2012)
- 5) M. Koizumi, M. Ema, A. Hirose, R. Hasegawa, Recent studies on toxic effects of phthalate esters on reproduction and development: Focus on di(2-ethylhexyl) phthalate and di-n-butyl phthalate. *Nihon Shokuhin Kagaku Gakkaishi (Jpn. J. Food Chem.)*, 7, 65-73 (2000)
- 6) M. Koizumi, Ema. M., A. Hirose, Y. Kurokawa, R. Hasegawa, No observed adverse effect levels of phthalate esters on

- reproductive and developmental toxicity, the differences with age and species in testicular toxicity, and tolerable daily intake of DEHP. *Nihon Shokuhin Kagaku Gakkaishi (Jpn. J. Food Chem.)*, 8, 1-10 (2001)
- 7) Wilkinson, F. C., Lamb, IV, C. J., The potential health effects of phthalate esters in children's toys: A review and risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 30, 140-155 (1999)
- 8) 杉田たき子、河村葉子、谷村雅子、松田りえ子、新野竜大、石橋亨、平林尚之、松木容彦、山田隆、米谷民雄：乳幼児用軟質ポリ塩化ビニル製玩具からのフタル酸エステル暴露量の推定、*食品衛生学雑誌*、44、96-102 (2003)
- 9) CONSUMER PRODUCT SAFETY IMPROVEMENT ACT OF 2008, PUBLIC LAW 110-314 (2008)
- 10) DIRECTIVE 2005/84/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 14 December 2005 amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and childcare articles), *Official Journal of the European Union*, L344/40 (2005)
- 11) 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
- 12) CPSC, Prohibition of Children's Toys and Child Care Articles Containing Specified Phthalates, 16 CFR Part 1307 (2014)
- 13) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 ‘おもちゃにおけるフタル酸エステルの試験法について’平成22年9月6日 食安発 0906 第4号
- 14) EN 14372:2004, Child use and care articles - Cutlery and feeding utensils - Safety requirements and tests (2004)
- 15) METHOD 3546, MICROWAVE EXTRACTION, SW-846, EPA (2007)
- 16) CPSIA, Test Method: CPSC-CH-C1001-09.3, Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates (2010)
- 17) 阿部 裕、平成26年度厚生労働科学研究費補助金 DART-OT/MS および qNMR を用いた迅速かつ簡便な可塑剤分析法の検討 総括研究報告書 (2015)
- 18) 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)
- 19) 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: A*, 31, 537-545 (2014)

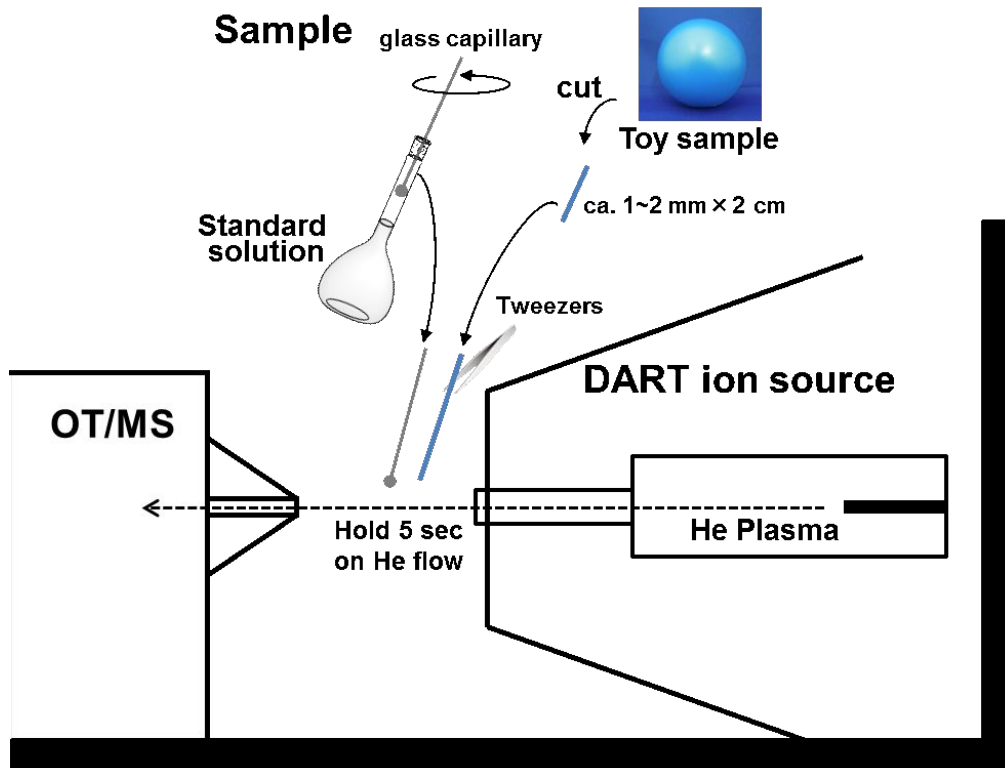


図1 DART-OT/MS 分析の模式図

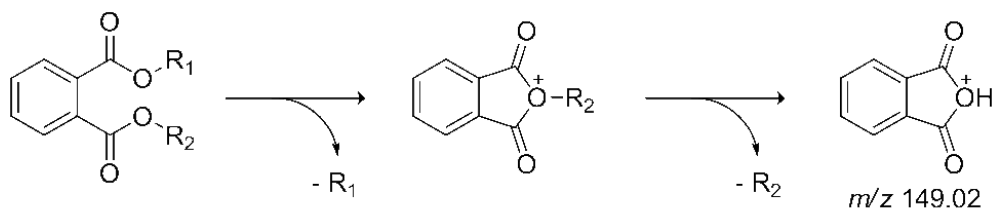


図3 PAE のフラグメンテーション(推定)

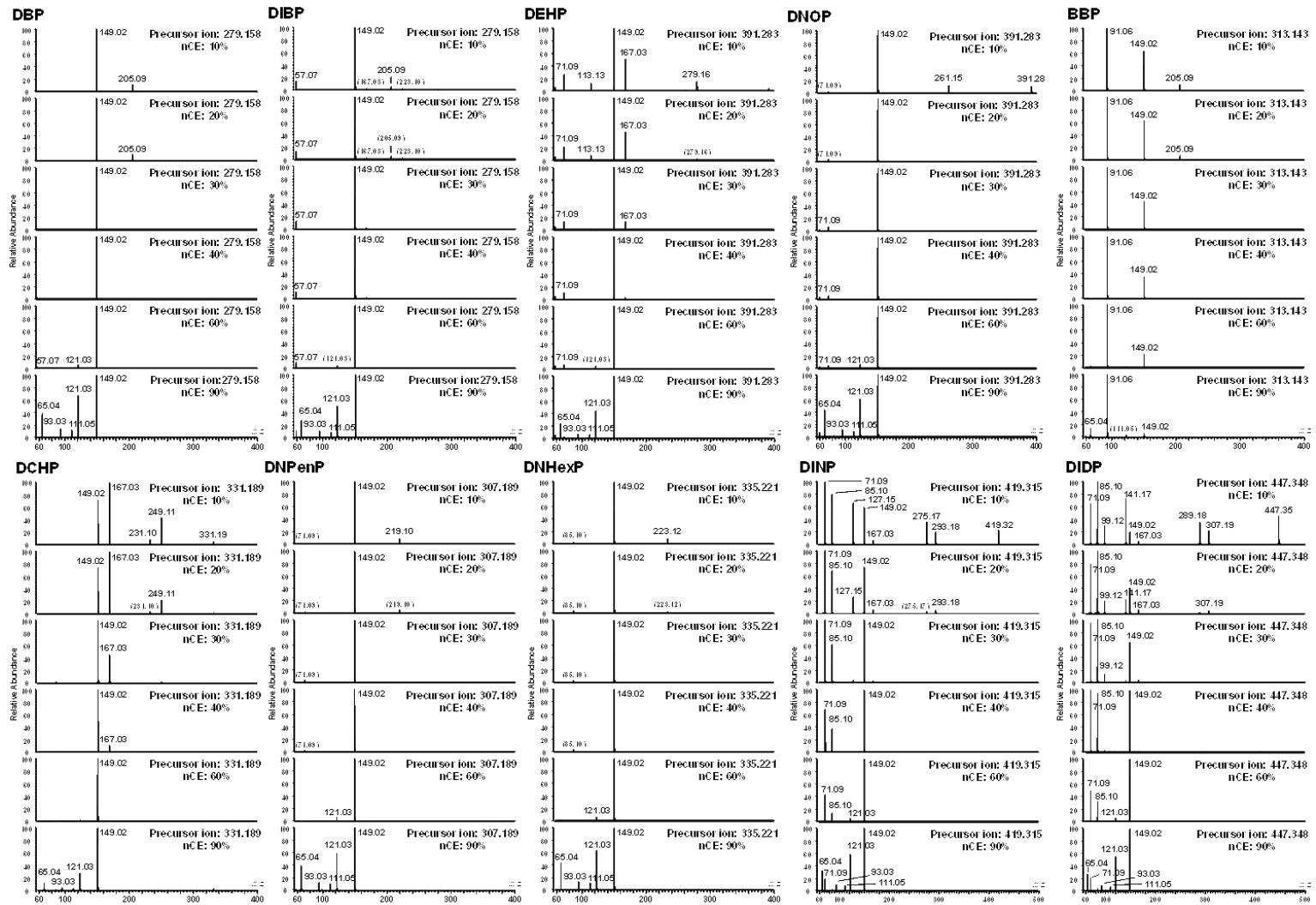


図2 各 nCE 条件における 10 種の PAEs の MS/MS スペクトル  
 ( ) はイオン強度比は 5% 未満だったが特徴的なプロダクトイオンを示した

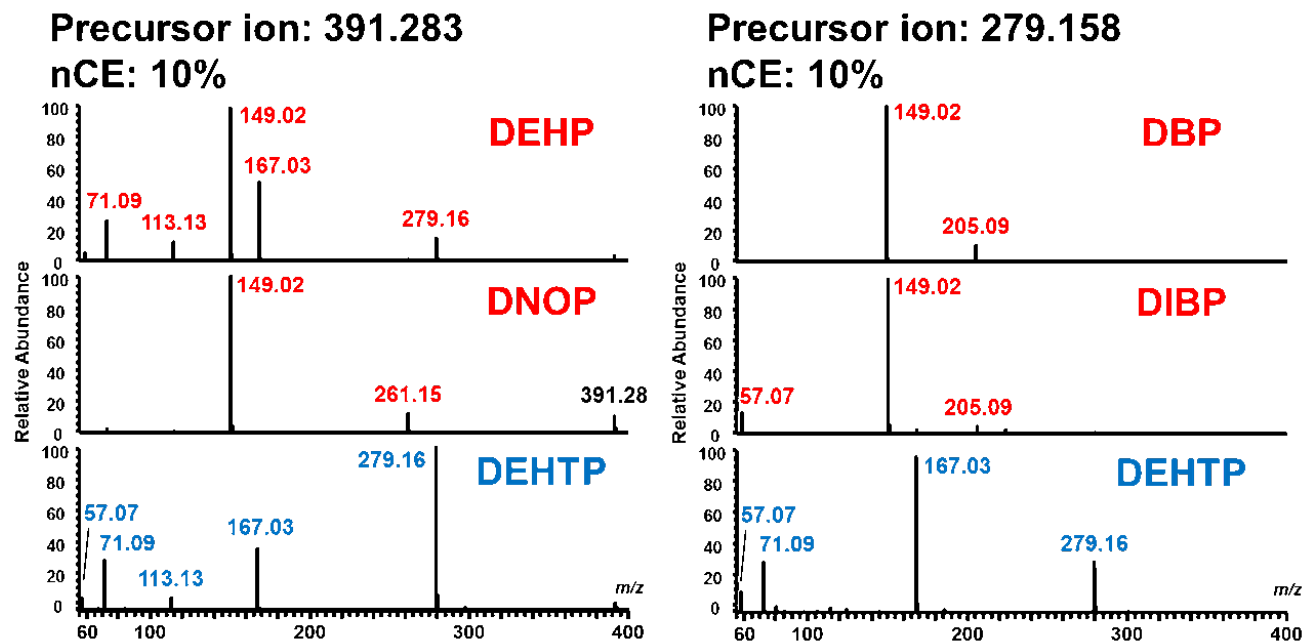


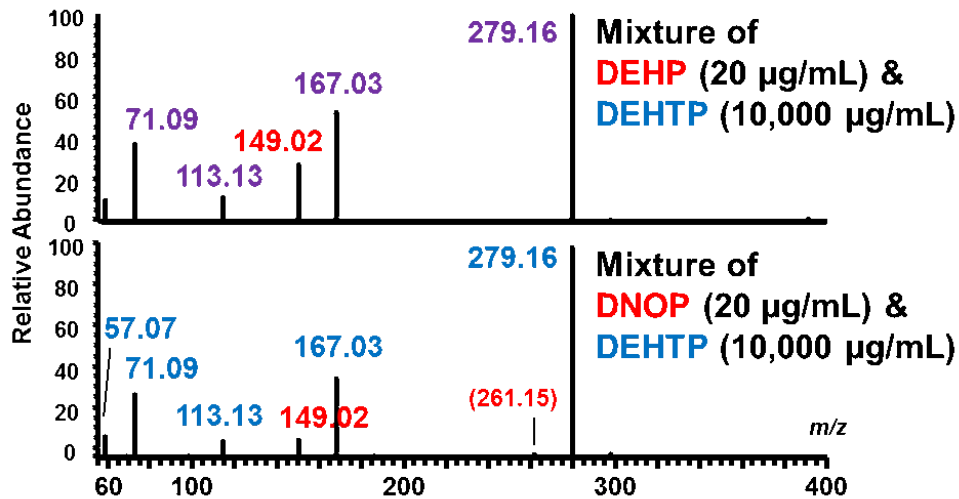
図4 DEHTPのMS/MSスペクトル

左) プリカーサーイオン:  $m/z$  391.283, nCE: 10%; 右) プリカーサーイオン:  $m/z$  279.158, nCE: 10%



Precursor ion: 391.283

nCE: 10%



Precursor ion: 279.158

nCE: 10%

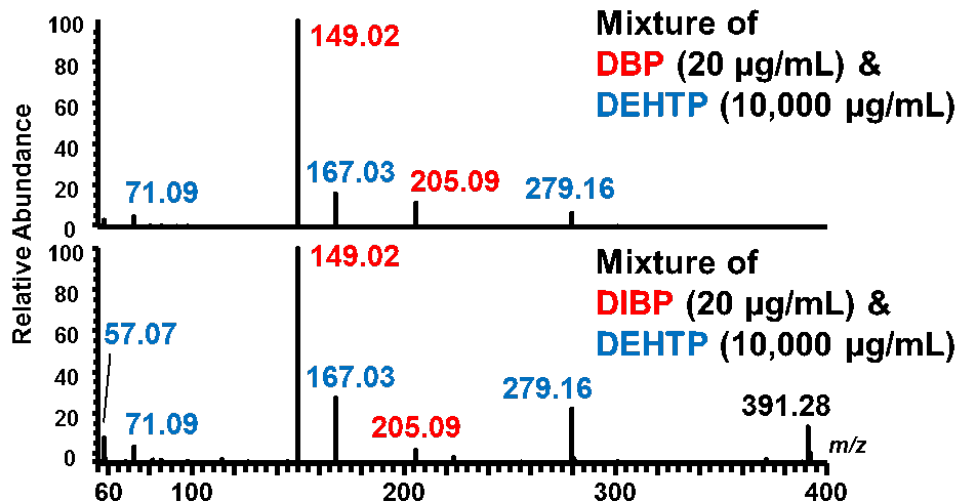
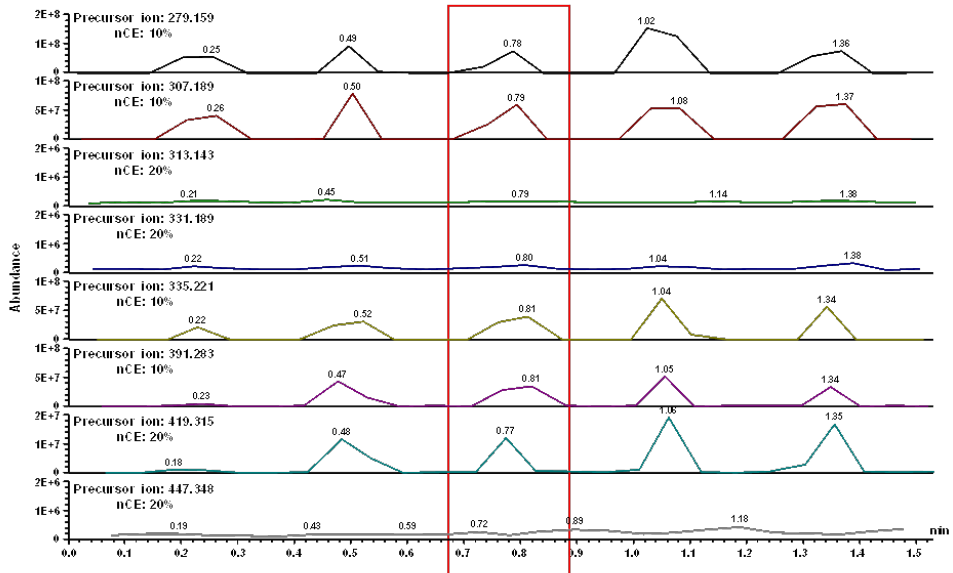


図5 DEHTP と PAEs の混合標準溶液の MS/MS スペクトル  
上) DEHTP と DEHP/DNOP、右) DEHTP と DBP/DIBP  
赤字は DBP もしくは DIBP 由来、青字は DEHTP 由来、紫字は共通

Sheet A-S0.1



Sheet B-S0.1

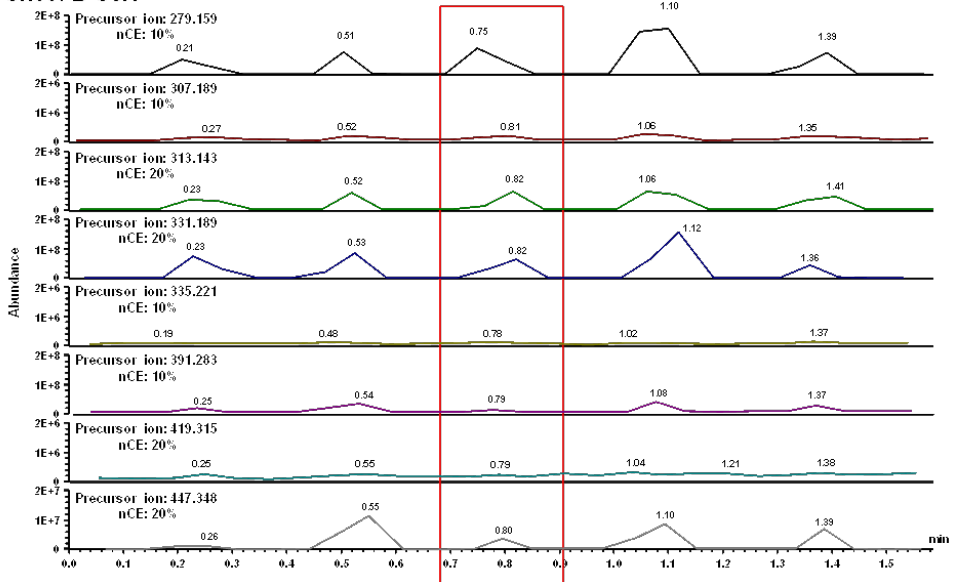
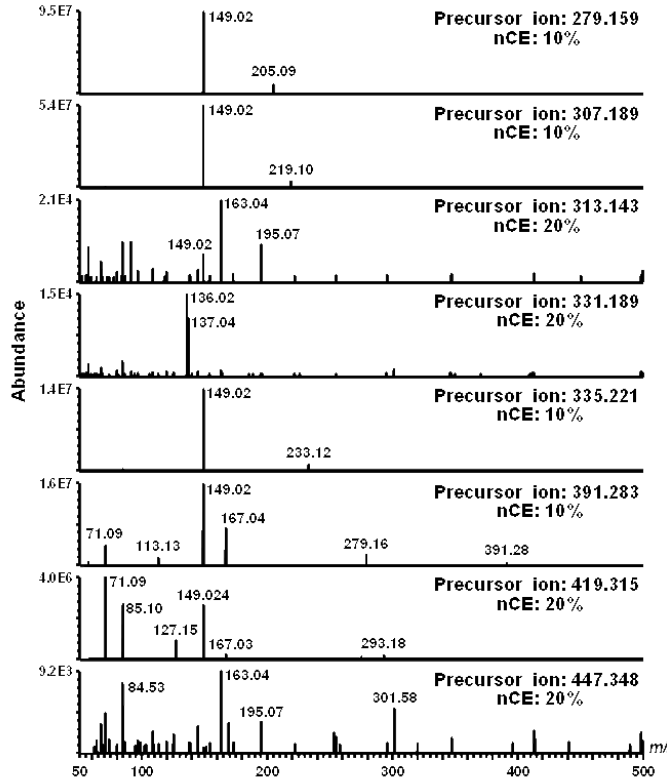


図6 PVC 製シートから得られた TIC  
 上段: Sheet A-S01; 下段: Sheet B-S01

Sheet A-S0.1



Sheet B-S0.1

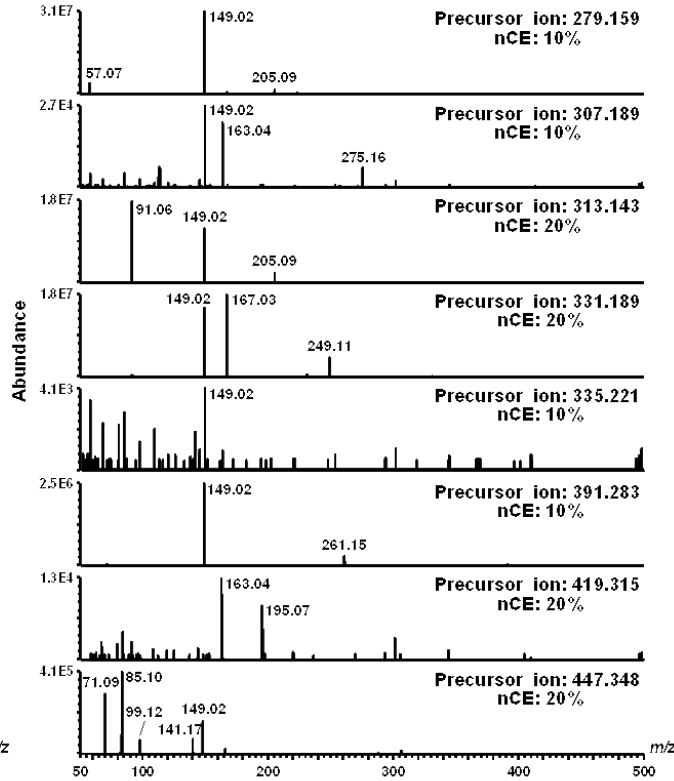


図7 PVC 製シートのMS/MS スペクトル  
 左) Sheet A-S01; 右) Sheet B-S01  
 それぞれ図6の 0.75 分付近のピークから抽出した

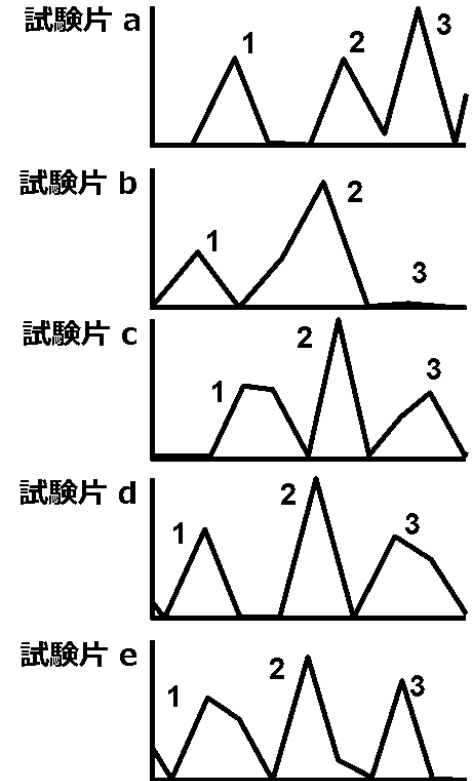


図8 Sheet A-S01 の TIC  
 ( $m/z$  279.158, CE:10%)

## <その2> NMR を用いたポリ塩化ビニル製品中の フタル酸エステル類の正確な定量法の開発

### A. 研究目的

核磁気共鳴 (NMR) は、有機化合物の化学構造の決定などに用いる定性分析法として広く利用されてきたが、近年の NMR 装置の高度化、プローブの改良、シグナル処理技術の向上などにより、定量分析を目的とした定量 NMR (qNMR) として用いられるようになった。特に  $^1\text{H}$ -NMR を用いた定量法は、NMR スペクトル上に観察される測定対象物質および内標準物質のシグナル積分値の比が「モル濃度×水素数」に比例することを利用し、測定対象物質および内標準物質のシグナル積分値の比、水素数、秤量濃度の関係から、測定対象物質の含量を正確に求めることが可能である。また、内標準物質として、国際単位系 (SI) にトレーサブルな認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) を用いることで、得られる定量値の SI トレーサビリティが確保され、その定量値の信頼性がより高まり、これまでに、食品添加物、生薬、天然化合物などへの応用例が報告<sup>1-4)</sup>されるなど、正確な定量法として幅広く利用されはじめている。

我々は本研究において DART-OT/MS を用いたポリ塩化ビニル (PVC) 中のフタル酸エステル類 (PAEs) の迅速スクリーニング法を報告した。本法では前処理せずに PVC 製品中に含有される規制対象の PAEs を迅速、簡便かつ正確に検出可能であった。しかし、DART を用いた測定は定量性を有していないため<sup>5)</sup>、本スクリーニングにより PAEs の含有が疑わ

れた場合は、規格値 (0.1%) を超えているか判定するための定量分析が必要となる。

PAEs の定量分析は、試験溶液を調製後、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器 (GC-FID) もしくは GC-質量分析計 (MS) を用いて測定し、標準溶液を用いてあらかじめ作成した検量線を用いて定量する。このうち、試験溶液の調製法には抽出法<sup>6)</sup>と溶解法<sup>7)</sup>があるが、いずれも試験溶液中に塩化ビニルオリゴマーが含まれるため、特に GC/MS を用いた場合、マトリックス効果により真値よりも高い定量値が得られたり、定量値がばらつくといった問題点がある<sup>8)</sup>。そのため、試験溶液をアセトン等で希釈して測定する必要があるが、DINP および DIDP は他に比べ感度が低いため、希釈により定量下限を下回り定量できない可能性がある。また、製品には PAEs 以外の可塑剤が大量に共存しており、その影響により正確な定量が困難な場合がある。特に、DNOP はアジピン酸ジイソニル (DINA) もしくはシクロヘキサンジカルボン酸ジイソニル (DINCH)、DINP は DINCH と共存している場合、試験溶液を 50 倍希釈しても真度は 130% を超え、正確な適否判定が困難であった<sup>9)</sup>。

本研究では、NMR を用いて PVC 中の PAEs を正確に定量可能か検討するとともに、<その1 DART-OT/MS を用いた 10 種の PAEs の迅速スクリーニング法の開発>により開発したスクリーニング法と組み合わせた新しい PVC 製品中の PAEs の分析法を提案した。

## B. 研究方法

### 1. 試薬等

#### 1) 試薬

##### 標準品

本研究で使用した可塑剤標準品の化学名、略号、CAS 番号、分子式および純度を表 1 に示した。なお、PAEs は全てフタル酸エステル試験用を用いた。

##### 標準物質および認証標準物質

1,4-bis(trimethylsilyl)benzene-*d*<sub>4</sub> (BTMSB-*d*<sub>4</sub>)  
標準物質：Lot. KPQ4815、純度 99.9% 和光純薬工業(株)製  
マレイン酸(MA)標準物質：Lot. BCBG200V、純度 99.99%、シグマ-アルドリッチ社製  
高純度フタル酸ジエチル (DEP) 認証標準

物質：Lot. 125、純度 99.98%、(独)産業技術総合研究所製

上記標準物質および認証標準物質は、(独)産業技術総合研究所により国際単位系(SI)にトレーサブルな分析法により特性値(純度)が付与されたものである。

##### 重溶媒

重アセトン-*d*<sub>6</sub>および重メタノール-*d*<sub>4</sub>:関東化学社製

##### その他

アセトン：残留農薬・PCB 分析用アセトン 300 SIGMA-ALDRICH 社製  
ヘキサン：残留農薬・PCB 試験用ヘキサン 300 和光純薬工業社製

表1 本研究で用いた6種のPAEsおよびその他の可塑剤

No.	化学名	略号もしくは製品名	CAS番号	分子式	純度 (%)
6種のPAEs					
1	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	DBP	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	>99***
2	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	>99***
3	Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	>99***
4	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DNOP	117-84-0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	>98***
5	Diisononyl phthalate	DINP	28553-12-0	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	>98***
6	Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	>98***
その他の可塑剤					
7	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TMPD	6846-50-0	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	>97
8	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	>98
9	Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	>97
10	Tributyl citrate	TBC	77-94-1	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	>98
11	<i>o</i> -Acetyl tributyl citrate	ATBC	77-90-7	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub>	>90
12	Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	>98
13	Dipropylene glycol dibenzoate*	DPGDB	25265-71-8	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	>95
14	Alkylsulfonic acid phenyl ester*	ASP	_*	_*	_*
15	Diisononyl adipate	DINA	33703-08-1	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	_*
16	Diisononyl 1,2-cyclohexane dicarboxylate	DINCH	166412-73-8	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	_*
17	Bis(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	>98
18	Tris(2-ethylhexyl) trimellitate	TEHTM	3319-31-1	C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub>	>95
19	Diphenyl(2-ethylhexyl) phosphate	DPEHF	1241-94-7	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	_*

\*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。

\*\*不明, \*\*\*製品に記載の純度

## 2) 標準溶液

PAE 標準原液:各 PAE 標準品 2 mg をとり、アセトンホールピペットで加えて 10 mL とした (0.2 mg/mL)。各 PAE 標準原液は適宜調製した。

内標準溶液: MA 5 mg および BTMSB- $d_4$  1 mg を正確にアルミ製精秤皿にとり、ホールピペットでアセトン- $d_6$  を 10 mL を加え完全に溶解させた。この液 5 mL をホールピペットで 50 mL 容メスフラスコに採り、アセトン- $d_6$  を加え 50 mL に定容した (MA:0.05 mg/mL、BTMSB- $d_4$ :0.01 mg/mL)。内標準溶液はクイック保存瓶 (関東化学 (株) 製) に入れ室温で保存し、使用するたびに BTMSB および MA 濃度を DEP により計算した。

## 2. 試料

PVC 製玩具 3 検体。これらの含有可塑剤を表 2 にまとめた。なお、これらの含有量は「< その 3 > ポリ塩化ビニル製玩具の使用可塑剤実態調査」により得られた。

## 3. 装置および器具

マイクロ天秤: XP-2U メトラートレド社製

遠心機: H-80K KOKUSAN 社製

NMR: JNM-ECZ600 日本電子 (株) 製

NMR プローブ: CH UltraCOOL プローブ  
日本電子(株)製

## 4. NMR による測定

### 1) NMR 測定条件

$^{13}\text{C}$  デカップリング: ON (MPF-8)

Spectral width: -5~15 ppm

Data points: 48000

Auto filter: On (21 times)

Flip angle:  $90^\circ$

Pulse delay: 60 s ( $>5 \cdot T1$ )

Sample spin: No spin

Probe temperature: 室温.

Acq\_Time: 4 (s)

Repetition\_Time: 64 (s)

X\_Resolution: 0.25 (Hz)

スキャン回数: 適宜

### 2) NMR データ解析

得られた FID データを以下のウィンドウ関数によりフーリエ変換した。Delta v5.0.5 を用いてベースライオン補正をしたのち、各シグナル積分値求めた。

ウィンドウ関数 (台形: 80%, 指数関数: BF 0.2 (Hz), ゼロフィル: なし)

### 3) PAEs 標準品の純度測定

各 PAEs 1 mg、MA 1 mg を精秤し、アセトン- $d_6$  を 1 mL 加え完全に溶解させたものを、NMR で測定 (スキャン回数: 32 回) し、データ処理で得られた各シグナル積分値を以下の式に導入し、各 PAEs の純度を求めた。試料調製から測定までを 3 回繰り返した。

PAEs 標準品純度 (%) =

$$\left( \frac{I_{\text{PAE}}/H_{\text{PAE}}}{I_{\text{MA}}/H_{\text{MA}}} \times \frac{M_{\text{PAE}}/W_{\text{PAE}}}{M_{\text{MA}}/W_{\text{MA}}} \right) \times 100$$

$I_{\text{PAE}}, I_{\text{MA}}$  = PAE および MA の定量用シグナルの積分値  
 $H_{\text{PAE}}, H_{\text{MA}}$  = PAE および MA の定量用シグナルの水素数  
 $M_{\text{PAE}}, M_{\text{MA}}$  = PAE および MA の平均分子量  
 $W_{\text{PAE}}, W_{\text{MA}}$  = PAE および MA の秤量値 (mg)  
\*BTMSB を用いた場合は MA を全て BTMSB に変更

表 2 PVC製玩具および含有可塑剤

玩具	含有可塑剤 (含有量%)
人形	DINA (12.3%)、ATBC (6.3%)
ストラップ	DINCH (26.0%)
風呂用玩具	DEHTP (28%)、DINCH (0.94%)、TMPD (0.28%)

#### 4) 測定溶液の調製

##### 玩具抽出液の調製

細切した試料 2.5 g を精秤して 250 mL 容共栓付き三角フラスコに採り、アセトン・ヘキサン混液 (3:7) 100 mL を加えて振り混ぜた後、密栓をして約 40 時間の恒温器内で一晩静置した。冷後ろ紙を用いてろ過し、得られたろ液及びアセトンによる洗液を 250 mL 容メスフラスコにあつめ、さらにアセトンを加えて 250 mL に定容した。

##### 試料溶液 (10、100、1,000 および 5,000 µg/mL) の調製

- (1) 10 µg/mL : 各 PAE 標準原液 2.5 mL をホールピペットでとり、玩具抽出液を加え 50 mL に定容した。
- (2) 100 µg/mL : DEHP 標準品 1 mg を量り、玩具抽出液を加えて 5 mL とした。
- (3) 1,000 µg/mL : DEHP 標準品 5 mg を量り、玩具抽出液を加えて 5 mL とした。
- (4) 5,000 µg/mL : DEHP 標準品 25 mg を量り、玩具抽出液を加えて 5 mL とした。

##### 測定溶液の調製

- (1) 測定溶液 (100、1,000 および 5,000 µg/mL) : 試料溶液 1 mL をホールピペットで 10 mL 容共栓付きガラス試験管に採り、窒素気流下で溶媒を除去したのち、残渣に内標準溶液 1 mL をホールピペットで加え溶解させた。
- (2) 測定溶液 (10 µg/mL) : 試料溶液 10 mL を 50 mL 容ねじ口ガラス試験管に採り、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した。ヘキサン 2 mL を加え、810 ×g で 3 分間遠心したのち、上清を採り、あらかじめアセトン 10 mL およびヘキサン 10 mL の順で平衡化した Sep-pak Plus Alumina N カートリッジにロードした。ヘキサン 10 mL で洗浄したのち、5%もしくは 10%のアセトンを含むヘキサン 10 mL で溶出し、窒素気流下で溶媒を除去し、残渣に内標準溶液 1 mL をホールピペットで加え溶解さ

せた。

##### 回収率の算出

NMR 測定により得られた各シグナル積分値を以下の式に導入し、回収率を求めた。試料調製から測定までを 3 回繰り返した。

回収率 (%) =

$$\left[ \frac{I_{\text{PAE}}/H_{\text{PAE}}}{I_{\text{MA}}/H_{\text{MA}}} \times \frac{M_{\text{PAE}}/W_{\text{PAE}}}{M_{\text{MA}}/W_{\text{MA}}} \right] \times 100$$

$I_{\text{PAE}}, I_{\text{MA}}$  = PAE および MA の定量用シグナルの積分値  
 $H_{\text{PAE}}, H_{\text{MA}}$  = PAE および MA の定量用シグナルの水素数  
 $M_{\text{PAE}}, M_{\text{MA}}$  = PAE および MA の平均分子量  
 $W_{\text{PAE}}$  = 試料溶液中の PAE 濃度 (mg/mL)  
 $W_{\text{MA}}$  = MA の秤量値 (mg)  
\*BTMSB を用いた場合は MA を全て BTMSB に変更

### C. 研究結果と考察

#### 1. NMR 適用性の検討

NMR を用いた精確な定量には、各化合物に由来する NMR シグナルの帰属、分子内の各シグナルの分離後および積分値などの情報が不可欠である。そこで、6 種の PAEs 標準品および代表的な可塑剤標準品の <sup>1</sup>H-NMR を測定し、NMR スペクトルパターンを収集した。測定溶媒にはアセトン-*d*<sub>6</sub> を用いた。なお、代表的な可塑剤として、本研究報告書の「< その 3 > ポリ塩化ビニル製玩具の使用可塑剤実態調査」で検出された DEHTP、DINCH、ATBC など、およびこれまでの使用実態調査で検出報告がある TEHTM など 13 種類 (表 1) を対象とした。

#### 1) PAEs およびその他可塑剤の NMR スペクトル

6 種の PAEs の NMR スペクトルを各シグナルの帰属結果とともに図 1-1~4 に示した。いずれもフタル酸部分は共通しており、 $\delta$ 7.66 (Ph1 : 水素数 2) および 7.76 ppm (Ph2 : 水素数 2 もしくは Ph3 : 1) のシグナル、BBP では  $\delta$ 7.79 ppm (Ph3 : 水素数 1) のシグナルも確認された。その他はそれぞれ側鎖に結合する脂肪族炭化水素もしくは芳香族炭化水素

に由来するシグナルであった。

その他の可塑剤の NMR スペクトルを図 2 に示した。構造内に芳香族環を持たないアジピン酸エステル類の DEHA および DINA、クエン酸エステル類の ATBC および TBC、ならびに DINCH、TMPD などでは、 $\delta 5.0$  ppm 以上の低磁場側にはシグナルが一切観察されなかったが、 $\delta 5.0$  ppm 以下の高磁場側には側鎖の脂肪族炭化水素に由来する多数のシグナルが確認された。一方、芳香族環を有している DIBP、DPGDB、ASP、DETHP、TEHTM および DPEHF では低磁場側 ( $\delta 5.0$  ppm 以上) に複数もしくは 1 本のシグナルが観測され、高磁場側 ( $\delta 5.0$  ppm 以下) にも側鎖由来の多数のシグナルが観測された。

## 2) PAEs とその他可塑剤のシグナルの重複

NMR を用いた PAEs の定量においては、PAEs の定量用シグナルは混合物や不純物に由来するシグナルと十分分離している必要があるため、PAEs に由来するシグナルとその他の可塑剤に由来するシグナルの重複を確認した。

高磁場側には、PAEs を含む全ての可塑剤において脂肪族炭化水素に由来する多数のシグナルが観測された。一部 PAEs とは重複しないシグナルもあったが、ほとんどが重複したため、高磁場側のシグナルは定量には不適であると考えられた。

一方、低磁場側のシグナルは芳香族環に由来するもので、6 種の PAEs および DIBP のシグナルは BBP の Ph3 を除いて全て一致した。

また、その他に芳香族環を有する可塑剤は 5 種類あった。PAEs の Ph1~3 のシグナルとこれらの芳香族環に由来するシグナルが重複するかを確認するため、BBP、DPGDB、ASP、DETHP、TEHTM および DPEHF の NMR スペクトルのうち  $\delta 6.5\sim 8.5$  ppm の範囲の拡大図を図 3-1 に示した。PVC 製玩具において使用頻度が非常に高い DEHTP のシグナルは  $\delta 8.15$

ppm に観測され、PAEs のシグナルとは大きく離れており定量に影響はないと考えられた。同様に、ASP、TEHTM および DEHTF のシグナルも完全に離れており、定量に影響はないと考えられた。一方、DPGDB の  $\delta 7.6$  ppm 付近のシグナルが PAEs の Ph1 ( $\delta 7.66$  ppm) と完全に重複し、また、Ph2 ( $\delta 7.76$  ppm) のシグナルもわずかに重複していた。そこで、測定溶媒をメタノール- $d_4$  を用いて比較した結果 (図 3-2)、DPGDB の  $\delta 7.6$  ppm 付近のシグナルは PAEs の Ph1 ( $\delta 7.66$  ppm) と完全に重複したが、Ph2 ( $\delta 7.76$  ppm) とは重複しなかった。したがって、測定溶媒にアセトン- $d_6$  もしくはメタノール- $d_4$  を用いることで、PAEs の芳香族環に由来するシグナルは他の可塑剤由来のシグナルと重複しないことが確認された。

## 3) 定量用シグナルの選択

これまで述べたように、定量用シグナルにはフタル酸に由来する  $\delta 7.66$  および  $7.76$  ppm が適していると考えられた。しかし、これらのシグナルは PAEs に共通しているため、1 検体に複数の PAEs が含有されている場合は適用できない。しかし、本研究の「<その 3> ポリ塩化ビニル製玩具の使用可塑剤実態調査」において、PAEs が検出されたのは 508 検体中 51 検体であり、そのうち 1 検体あたり 2 種類以上の PAEs が含有されていたのはわずかに 2 検体だけであった。したがって、大部分の試料では PAEs は 1 種類のみが含有されているため、本法を適用可能であると考えられた。

$\delta 7.66$  ppm のシグナルはフタル酸の Ph1、 $\delta 7.76$  ppm は Ph2 に由来するが、これらの分離度は十分とは言えない (図 4-1)。そこで、BBP 以外の PAEs の定量計算にはこれら二つのシグナルの合計積分値および合計水素数 (4) を原則として用いることとした。ただし、各シグナルの積分値を確認し、二つの積分値



が異なっていた場合は、積分値が大きいシグナルに他の化合物由来のシグナルが重複していると推測される。そのため、このような場合の定量計算には他の化合物が重複していないシグナルのみを使用し、積分値は図4-2に示す範囲とした。

一方、BBPについては、Ph1~3の三つのシグナルの合計積分値および合計水素数(4)を原則として用いることとし、各シグナルに他の化合物の重複が確認された場合は、他の化合物が重複していないシグナルのみを使用した。

## 2. 内標準物質の検討

NMRを用いた定量にはSIにトレーサブルな認証標準物質(Certified Reference Material: CRM)が用いられる。内標準物質は、1,4-ビストリメチルシリルベンゼン- $d_4$ (BTMSB- $d_4$ )、2-ジメチル-2-シラペンタン-5-スルホン酸- $d_6$ ナトリウム塩(sodium-3-(trimethylsilyl)-1-propane-1,1,2,2,3,3- $d_6$ -sulfonate, DSS- $d_6$ )、マレイン酸(Maleic acid: MA)、フタル酸ジエチル(diethyl phthalate: DEP)などが用いられる。このうち、BTMSB- $d_4$ およびDSS- $d_6$ は $\delta 0$  ppmに1本のシグナルが観測されるため、全ての化合物の定量に用いることができる。一方、MAは $\delta 6.4$  ppmに1本のシグナル、DEPは $\delta 7.66$ および $7.76$  ppmに各1本のシグナルが検出されるため、芳香族環に由来するシグナルの定量に適している。本研究ではPAEsの芳香族環を定量用シグナルとしているため、MAが適していると考えられた。また、MAの場合、図2に示したように、いずれの可塑剤においてもMAの定量用シグナルである $\delta 6.4$  ppm付近にはシグナルは観察されなかった。したがって、本研究では内標準物質としてMAを用いることとした。ただし、実際の試料中には $\delta 6.4$  ppmのシグナルと重複するシグナルを有する化合物が含ま

れている可能性があるため、BTMSB- $d_4$ とMAの積分比を常に確認し、他の化合物の重複が疑われた場合はBTMSB- $d_4$ を用いて定量することとした。

## 3. 試験溶液調製法の検討

### 1) PAEs標準品の純度測定

以降の検討にはPAEs標準品の正確な含量が不可欠であるため、測定溶媒としてアセトン- $d_6$ 、内標準物質としてMAを用いて、qNMRによるPAEs標準品の純度測定を行った。その結果を表3に示した。純度は99.8~100.6%であり、この純度を以降の計算に用いた。

表3 各PAEsの純度

PAEs	純度
DBP	100.6 ± 0.2
BBP	100.3 ± 0.3
DEHP	99.8 ± 0.5
DNOP	99.9 ± 0.3
DINP	99.8 ± 0.0
DIDP	100.2 ± 0.1

回収率 ± 標準偏差 (n=3)

### 2) 試料溶液の調製

試験溶液の調製法の検討において、正確なPAEs含有量が判明している試料を入手することは困難であった。そこで、PAEsを含有しない試料から得られた抽出液に既知量のPAEsを添加したものを試料溶液とし、試験溶液の代わりに用いた。

以前の研究において、GC/MSによる測定ではDINAもしくはDINCHが共存しているとDNOPおよびDINPの正確な定量値が得られなかった<sup>9)</sup>。また、本研究の「<その3>ポリ塩化ビニル製玩具の使用可塑剤実態調査」において最も検出率が高かったのはDEHTPであった。そこで、抽出液調製用の試料はこれらを含む人形(DINA: 12.3%、ATBC:

6.3%)、ストラップ (DINCH : 26.0%) および風呂用玩具 (DEHP : 28%、DINCH : 0.94%、TMPD : 0.28%) の3検体を用いた (表2)。

また、PAEsとしてDEHPを用い、試料溶液中のDEHP濃度は10、100、1,000および5,000 µg/mLとした。この濃度は試料中のDEHP濃度に換算すると、0.1、1、10および50%に相当する。

### 3) 転溶法による回収率

試料溶液はアセトン・ヘキサン混液であるためそのままではNMR測定はできない。そこで、試料溶液1 mLをガラス試験管にとり、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、内標準溶液1 mLに転溶したときの回収率を求めた。なお、スキャン回数はそれぞれ32回とし、そのときのS/N比も合わせて表4に示した。

試料溶液100、1,000および5,000 µg/mL (試料中濃度が1、10および50%に相当)の場合、S/N比はそれぞれ120/1以上、1300/1以上および6800/1以上といずれもS/N比は100以上となり、十分なシグナル積分値が得られた。また、回収率は100.0~103.0%、標準偏差は0.2~2.0%と非常に良好であった。転溶法は試験溶液を内標準溶液に転溶するのみと操作が簡単なため、試料中のPAEs濃度が1%以上の試料に対して非常に有効であると考えられた。

一方、試料溶液10 µg/mLの場合、S/N比は15/1以下であり、シグナル積分値は十分ではなかった。そこで、スキャン回数を256回に増やしたが、S/N比は36であった。スキャン回数が256回の場合、測定時間は約5時間かかるが、これ以上スキャン回数を増やしてもS/N比の大幅な改善は期待できないため、試料溶液10 µg/mLには転溶法は適用できないと考えられた。

### 5) アルミナカートリッジカラムを用いた精製法による回収率

### 4) 濃縮法による回収率

試料溶液10 µg/mLを10倍濃縮したときの回収率を確認した。試料溶液10 µg/mL 10 mLをガラス試験管にとり、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、残渣に内標準溶液1 mLを加えた溶解したときの回収率を求めた。なお、スキャン回数はそれぞれ256回とし、回収率およびS/N比を表5に示した。

S/N比は全て100以上となったため、シグナル積分値は許容可能なレベルとなった。回収率は112.3~124.7% (ストラップ試料についてはBTMSBを内標準物質とした)、標準偏差は0.8~2.2%であった。繰り返し精度は良好であったが、回収率は全体的に大きい値となった。濃縮したことにより試料溶液中に含有された微量な化合物のシグナル積分値も大きくなり定量値に影響を与えたと推測された。

表4 転溶法における回収率およびS/N比

Sample	Conc (%)*	回収率	S/N比
Doll 55	50	101.6 ± 0.3	6800/1
	10	101.1 ± 0.2	1400/1
	1	102.0 ± 0.5	130/1
	0.1	-	15/1
Strap 25	50	101.9 ± 0.7	7600/1
	10	101.9 ± 1.1	1500/1
	1	102.3 ± 0.7	130/1
	0.1	-	12/1
Bath 12	50	100.8 ± 0.5	7000/1
	10	100.0 ± 0.3	1300/1
	1	103.0 ± 2.0	120/1
	0.1	-	14/1

回収率 ± 標準偏差 (n=3), -: 計算せず

\*試料あたりの濃度

表5 濃縮法における回収率およびS/N比

Sample	Conc (%)*	回収率	S/N比
Doll 55	0.1	112.3 ± 2.2	140/1
Strap 25	0.1	116.0 ± 2.1**	150/1
Bath 12	0.1	124.7 ± 0.8	120/1

回収率 ± 標準偏差 (n=3)

\*\*試料あたりの濃度はBTMSBを用いた

ゴム製品等の PAEs 試験において共存物を除去するため、アルミナカートリッジカラムを用いた精製法が示されている<sup>10)</sup>。そこで、10 倍濃縮した試料溶液中の共存物をアルミナカートリッジで除去可能か検討した。

アルミナカートリッジに保持された DEHP はヘキサンの通液では溶離しないが、アセトンを通液することで溶離する<sup>10)</sup>。そのため、カートリッジにチャージする際の溶液はヘキサンを用いる必要がある。試料溶液 10 µg/mL を 10 倍濃縮した残渣にヘキサン 2 mL を加えたところ、塩化ビニルオリゴマーが析出した。この析出したオリゴマーはカートリッジのつまりの原因となるため、810 ×g で 3 分間遠心し、上清のみを採取したものをカートリッジにチャージした。ヘキサン 10 mL で洗浄後、1~10% (1%ごと) のアセトンを含むヘキサン各 10 mL を通液し、どの画分に DEHP が溶出するか GC/SM を用いて確認した。その結果、1~3% のアセトンを含むヘキサンの画分に約 90% 以上の DEHP が溶出した。そこで、溶離液は 5% のアセトンを含むヘキサンとした。DEHP の回収率を求めたところ、回収率は 97.9~101.2%、標準偏差は 1.0~1.7% と非常に良好な結果が得られた (表 6)。また、スキャン回数を半分の 128 回としても S/N 比は 160 以上となり、測定時間も約半分に短縮できた。これは精製により DEHP 以外の可塑剤をある程度除去でき、それにより NMR 測定においてマトリックス効果の影響が少なくなった

めと考えられた。

これまでの検討は PAEs として DEHP を用いていたため、他の PAEs についても適用可能か検討した。DBP は人形 (DINA および ATBC 含有)、BBP は風呂用玩具 (DEHTP 含有)、DNOP はストラップ (DINCH 含有) および人形、DINP はストラップ、DIDP は風呂用玩具から得られた抽出液からそれぞれ試料溶液を調製した。

その結果、BBP を除き、回収率は 95.9~101.3%、標準偏差は 0.7~2.2% と非常に良好であった。一方、BBP の回収率は 68.7 ± 0.8% 程度であった。BBP は分子内に芳香族環を二つ有するためアルミナカートリッジとの相互作用が強く、5% のアセトンを含むヘキサンでは完全に溶離しなかったと考えられた。そこで 10% のアセトンを含むヘキサンを溶離液としたところ、回収率は 91.2 ± 0.8% と改善が認められた。

以上の結果から、DEHP 以外の PAEs についてもアルミナカートリッジカラムを用いた精製法が適用可能であることが確認された。

#### 4 . DART-OT/MS によるスクリーニング法と組み合わせた新たな PAEs 分析法

本研究で開発した DART-OT/MS を用いたスクリーニング法と NMR を用いた定量法を組み合わせた新たな PAEs 分析法を提案し、その分析の手順を以下に示した。

表6 精製法における回収率およびS/N比

Sample	Conc (%)*	回収率	S/N 比	
			スキャン256回	スキャン128回
Doll 55	0.1	101.2 ± 1.8	230/1	170/1
Strap 25	0.1	98.6 ± 1.0	290/1	210/1
Bath 12	0.1	97.9 ± 1.0	200/1	160/1

回収率 ± 標準偏差 (n=3)

\*試料あたりの濃度

DART-OT/MS を用いたスクリーニング法により PAEs が検出された試料から、公定法にしたがい試験溶液を調製する。はじめに転溶法により測定溶液を調製し、試料中の含有量が 1%以上であれば、得られた定量値から含有量を求める。一方、転溶法により十分な感度を得られなかった場合、精製法により改めて測定溶液を調製するが、その際スクリーニングによって検出された PAE が BBP であれば溶離液は 10%のアセトンを含むヘキサンを用い、BBP 以外であれば 5%のアセトンを含むヘキサンを用いる。得られた測定溶液を NMR で測定し、得られた定量値から含有量を求めるとともに、0.1%の規格値を超えるかどうかの判定を行う。

これにより、試験溶液の調製頻度が大幅に減少し、試験の手間を減らすことができ、さらに正確な定量値が得られることからの確かな適否判定が可能であると考えられる。

#### D. 結論

NMR を用いた PVC 製品中の PAEs の正確な定量法を検討した。定量用シグナルにはフタル酸に由来する二つのシグナル、内標準物質には MA、重溶媒にはアセトン- $d_6$  を選択した。試料中の PAEs 含有量が 1~50%程度であれば、試験溶液を内標準物質を含む重溶媒に転溶するのみの転溶法が有効であり、塩ビオリゴマーや共存可塑剤の影響を受けずに正確に定量可能であった。また、含有量が 0.1%程度の場合、アルミナカートリッジを用いた精製法により正確な定量値が得られた。特に、GC/MS では正確な定量が困難な DINA や DINCH を含有する製品の DNOP や DINP についても正確な定量値が得られることが確認された。したがって、試料中の PAEs の正確な含有量を求める必要がある場合には本法は非常に有用であると考えられた。

また、NMR を用いた定量法は PAEs 標準品

が不要である。そのため、規制対象以外の PAEs にも適用可能であることから、新たな PAEs が検出され、標準品を所有していない場合でも本法により含有量を正確に定量可能であると考えられた。

#### E. 参考文献

- 1) 杉本直樹, 多田敦子, 末松孝子, 有福和紀, 斎藤剛, 井原俊英, 吉田雄一, 久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 伊藤澄夫, 山崎壮, 河村葉子, 西村哲治, 定量 NMR を用いたコチニール色素中のカルミン酸の絶対定量, 食品衛生学雑誌, 16, 28-33 (2009)
- 2) 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, 712-718 (2015)
- 3) 細江潤子, 杉本直樹, 合田幸広, 核磁気共鳴(NMR)法を利用した定量技術と日本薬局方試薬への応用, 医薬品医療機器レギュラトリーサイエンス 41, 960-970 (2010)
- 4) Hasada, K.; Yoshida, T.; Yamazaki, T.; Sugimoto, N.; Nishimura, T.; Nagatsu, A.; Mizukami, H., Application of  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy to validation of berberine alkaloid reagents and to chemical evaluation of *Coptidis Rhizoma*, *J. Nat. Med.* 65, 262-267 (2010)
- 5) 阿部 裕, 山口未来, 六鹿元雄, 平原嘉親, 河村麻衣子, 花尻(木倉)瑠璃, 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およ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)
- 6) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 'おもちゃにおけるフタル酸エステルの試験法について'平成 22 年 9 月 6 日 食安発 0906 第 4 号
- 7) CPSIA, Test Method: CPSC-CH-C1001-09.3, Standard Operating Procedure for Determination

of Phthalates (2010)

8) 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)

9) 阿部 裕, 山口未来, 穉山 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  
技術協議会年会講演集, p.96-97 (2014)

10) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知  
'おもちゃにおけるフタル酸エステルの試験  
法について(別添)おもちゃの可塑化された  
材料における6種類のフタル酸エステル試験  
法' 平成22年9月6日 食安発0906第4号

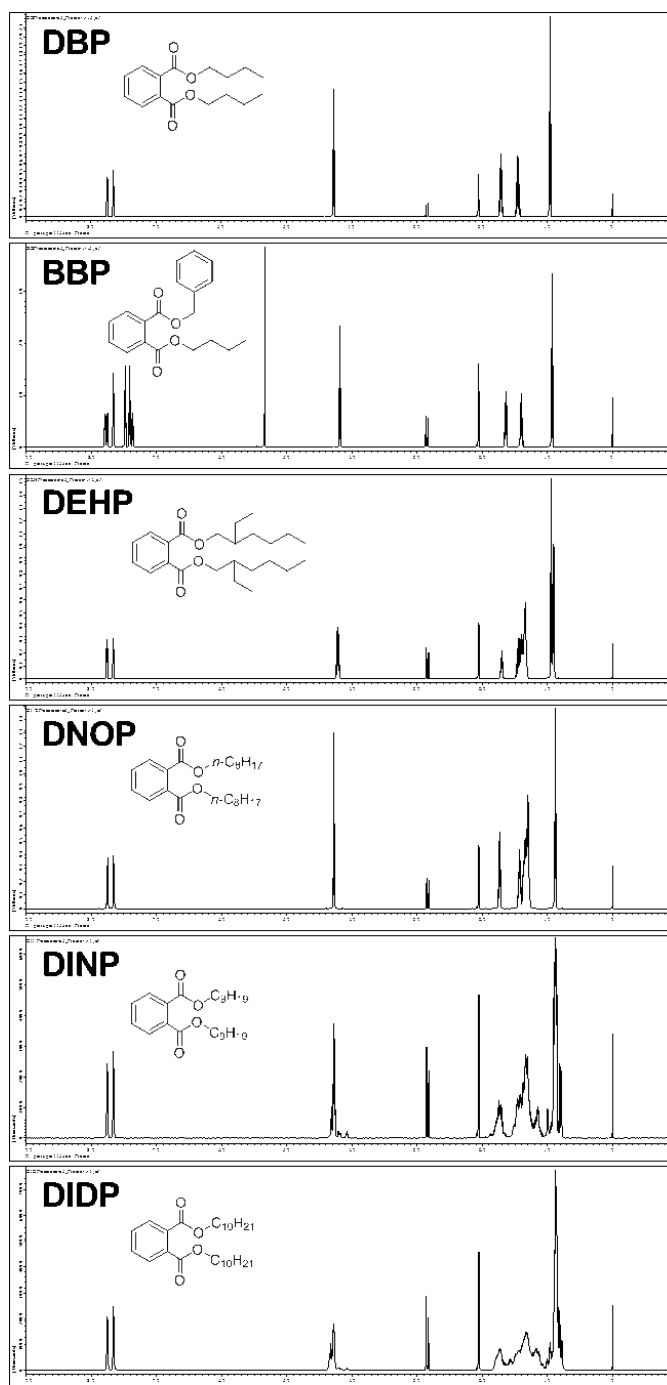


図1-1 6種のPAEsのNMRスペクトル

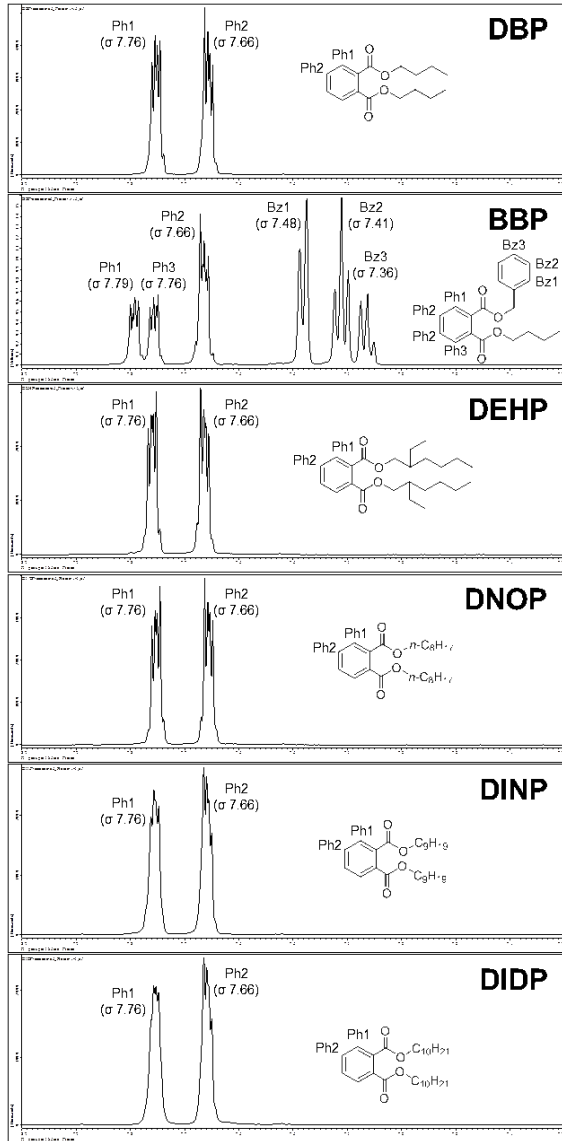


図1-2 6種のPAEsのNMRスペクトル(δ7.0~8.0)

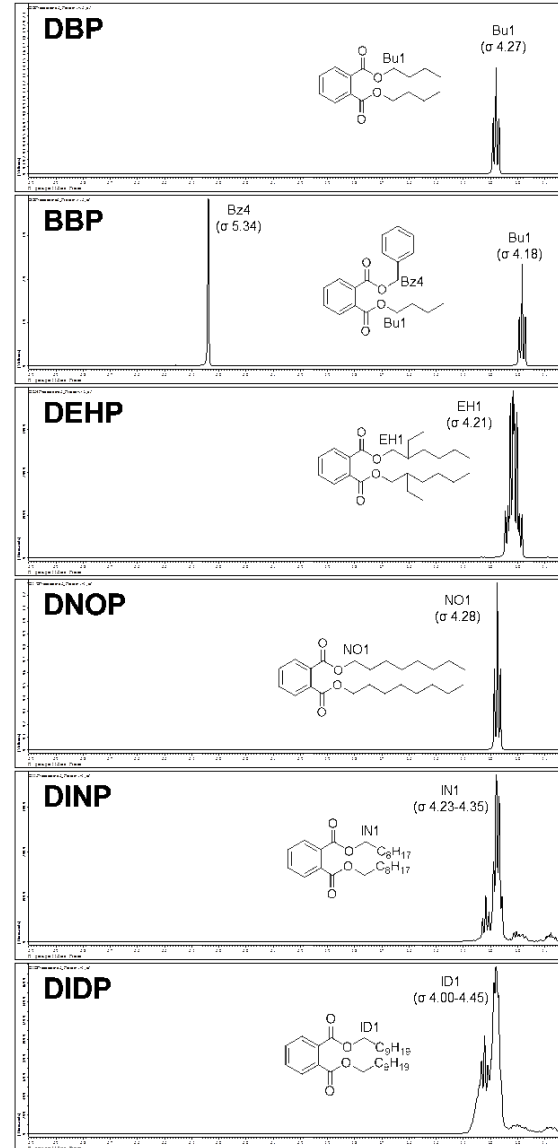


図1-3 6種のPAEsのNMRスペクトル(δ4.0~6.0)

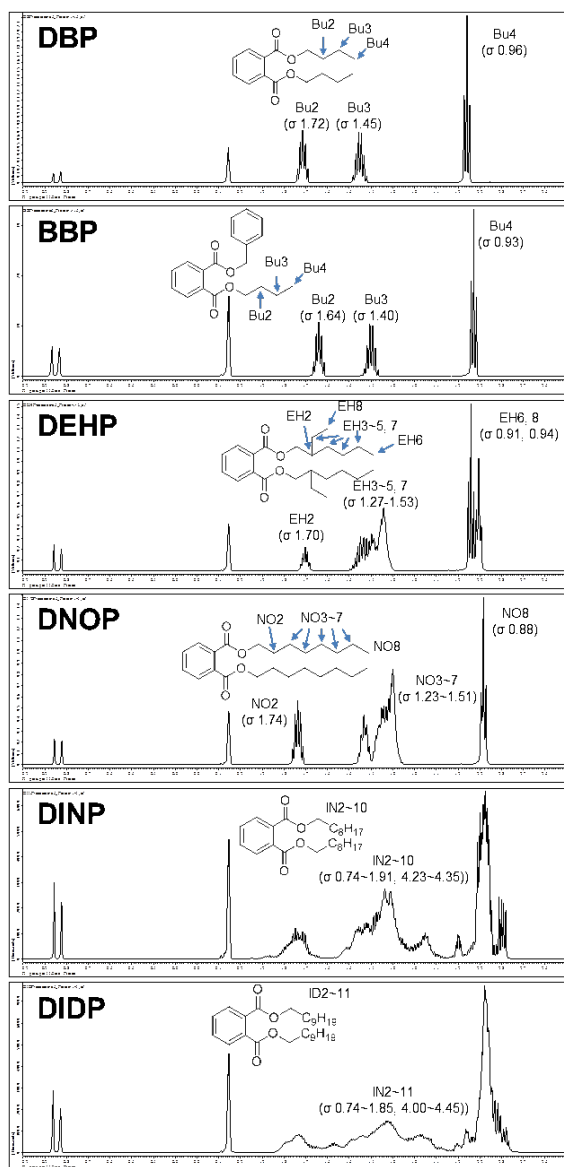


図1-4 6種のPAEsのNMRスペクトル(δ0.0~3.0)

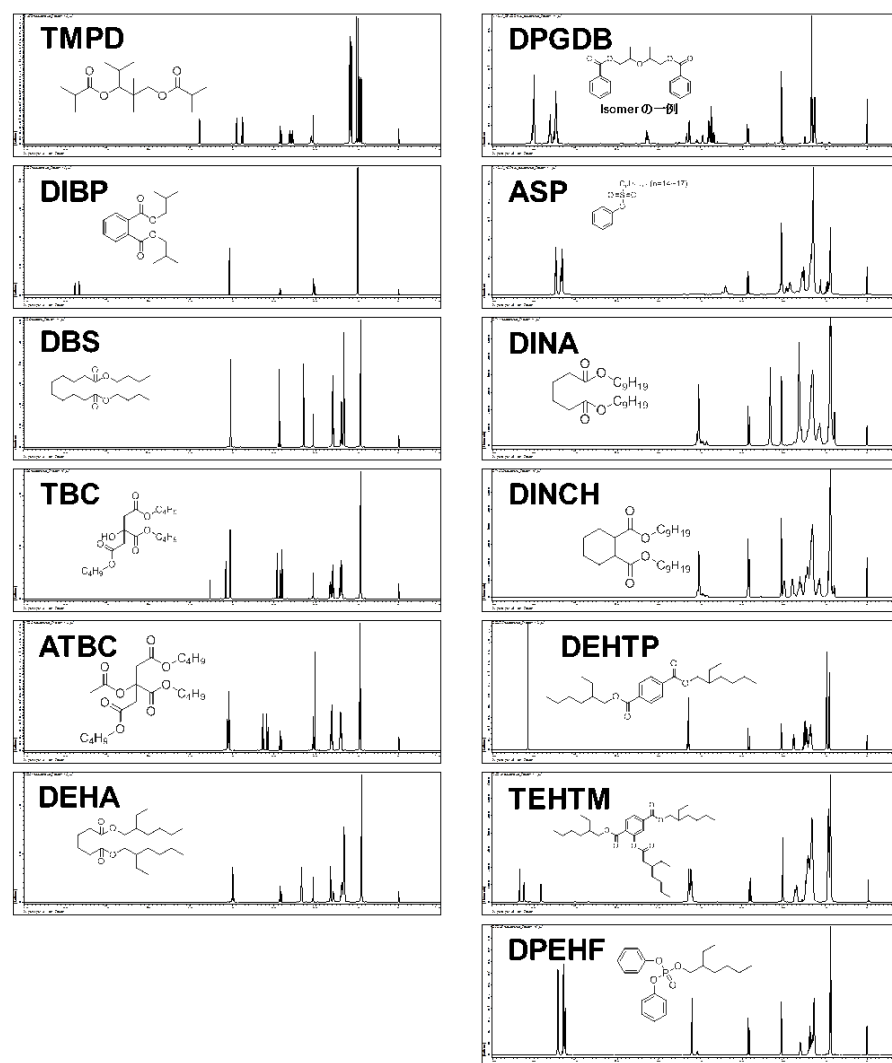


図2 その他の可塑剤のNMRスペクトル

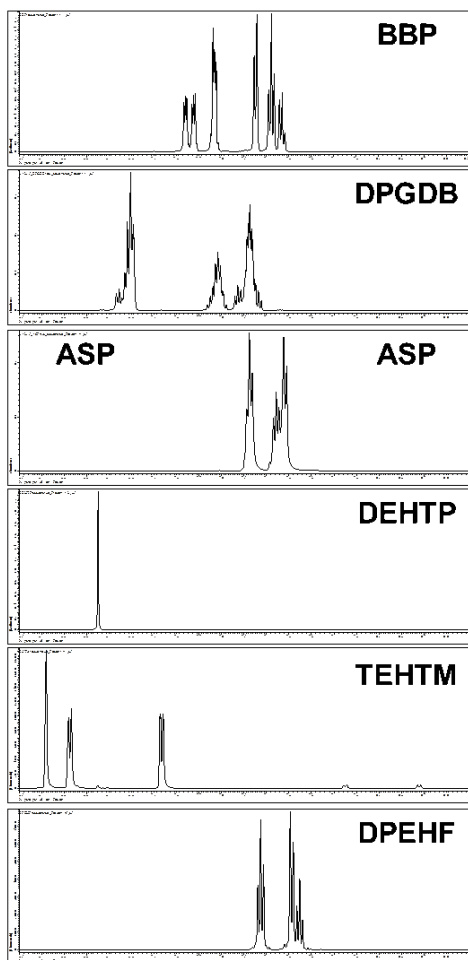


図3-1 芳香族環を有する可塑剤の NMR スペクトル  
( $\delta 6.5\sim 8.5$  ppm, アセトン- $d_6$ )

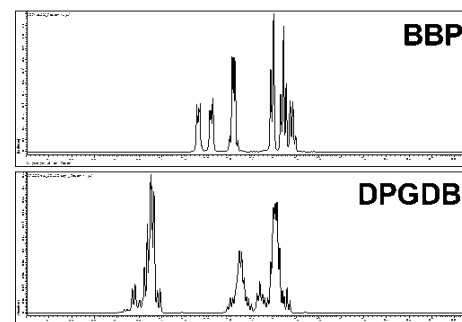


図3-2 BBPおよびDPGDBの NMR スペクトル  
( $\delta 6.5\sim 8.5$  ppm, メタノール- $d_4$ )



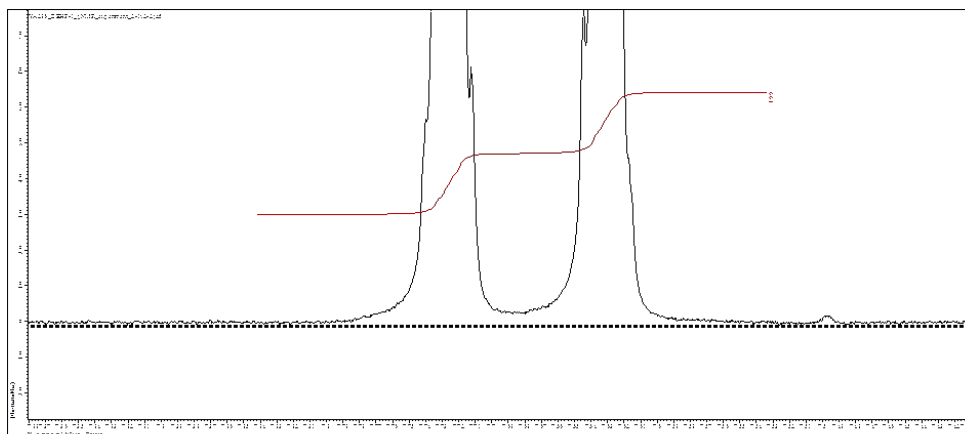


図4-1 PAEs のNMRスペクトルの測定対象シグナルの拡大図  
(アセトン- $d_6$ )

点線はベースラインを示す

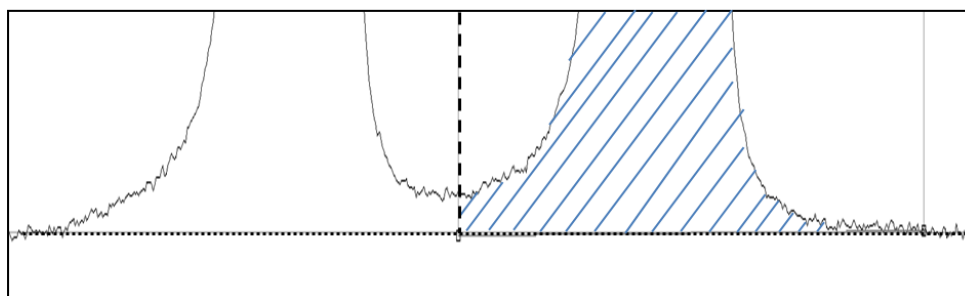


図4-2 定量用シグナルを分割した場合の積分範囲の例  
斜線部分は積分範囲、点線はベースライン、破線は二つのシグナルの中心を示す

## <その3> ポリ塩化ビニル製玩具の使用可塑剤実態調査

### A. 研究目的

合成樹脂やゴム等にはその品質を保持するため、もしくはその性質を改変するため、製造時に可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤などの様々な添加剤が使用される。この中でも樹脂等に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<sup>1-4)</sup>。

可塑剤には様々な種類のものがあるが、特にフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)（DEHP）やフタル酸ジイソノニル（DINP）などのフタル酸エステル類（PAEs）は、PVCとの相溶性に優れ、独特な柔らかさを与える。そのため、1990年代頃まで世界中でPVC製乳幼児用玩具や育児用品に対して高頻度かつ高濃度で使用されていた。しかし、DEHPやDINPは生殖毒性や発生毒性などを有することが疑われ<sup>5-7)</sup>、さらにこれらの可塑剤が、唾液を介してヒトへ移行する可能性が指摘された<sup>8)</sup>。そのため、乳幼児用玩具や育児用品への使用が世界的に禁止された。我が国でも、2002年に主に乳幼児を対象としたPVC製玩具へのDEHPおよびDINPの使用が禁止された。その後、2010年にはフタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ベンジルブチル（BBP）、フタル酸ジ-*n*-オクチル（DNOP）およびフタル酸ジイソデシル（DIDP）も規制対象となった<sup>9)</sup>。

我々は2010年の規制拡大に先駆けて、PVC製玩具に使用される可塑剤の使用実態調査を行った<sup>10)</sup>。その結果、1. 指定おもちゃには規制対象のPAEsが使用されていないこと、2. 指定おもちゃ以外のおもちゃ（以降、指定外おもちゃとする）には規制対象のPAEsが使用されていること、3. テレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)（DEHTP）やジイソノニルジカ

ルボン酸ジイソノニル（DINCH）など、これまで使用されていなかった可塑剤の使用が増加していたこと、などを明らかとし、PVC製玩具に使用される可塑剤は今後も多様化する可能性があることを報告した。

本研究では、PVC製玩具に使用される可塑剤の推移を明らかにするため、PVC製玩具約500検体の使用可塑剤調査を行い、2009年度の結果と比較した。また、玩具の種類別に使用される可塑剤の違い、表示と実態の違いについても明らかとした。

### B. 研究方法

#### 1. 試料

PVC製玩具508検体を用いた。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。代表的なものの写真を図1に示した。

内訳は、指定おもちゃおよびその部品が295検体、指定外おもちゃおよびその部品が213検体であった。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」のことである。本研究では、対象年齢5歳以下かつスポーツ用品を除いたものはすべて指定おもちゃに分類した。

玩具の種類別では、人形204検体、ボール66検体、空気注入玩具63検体（空気を吹き込んで使用する玩具）、風呂用玩具54検体、ストラップ38検体、その他玩具（縄跳び、パズル、お面等）83検体であった。

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 1 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。

## 2 . 試薬等

可塑剤標準品：本研究で使用した可塑剤標準品の化学名、略号、CAS 番号および純度を表 2 に示した。

アセトン：残留農薬・PCB 分析用アセトン 300 SIGMA-ALDRICH 社製

ヘキサン：残留農薬・PCB 試験用ヘキサン 300 和光純薬工業社製

可塑剤混合標準溶液：各可塑剤標準品をアセトンで溶解して 1,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  とした。これらを適宜混合し、アセトンで 0.05~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  に希釈したものを可塑剤混合標準溶液とした。

## 3 . 装置および器具

ガスクロマトグラフ / 質量分析計 ( GC/MS ) : 6890N Network GC System, 5975 inert Mass Selective Detector もしくは 7890A GC System, 5975C inert XL MSD with Triple-Axis Detector 以上 Agilent Technologies 社製

恒温器：DESK-TOP TYPE HI-TEMP. CHAMBER ST120 ESPEC 社製

## 4 . GC/MS 測定条件

カラム：DB-5MS ( 30 m $\times$ 0.25 mm i.d.、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 、Agilent Technologies 社製 )、カラム温度：100  $\rightarrow$ 20 /min $\rightarrow$ 320 ( 10 min )、注入口温度：250、トランスファーライン温度：280、キャリアーガス：ヘリウム 1.0 mL/min ( 定流量 )、注入量：1.0  $\mu\text{L}$ 、注入モード：スプリットレス、イオン化電圧：70eV、測定モード：同定はスキャンモード (  $m/z$  50~800 )、定量は Selected Ion Monitoring

( SIM ) モードにより測定した。本条件における各可塑剤の保持時間、定量イオン、確認イオンおよび定量下限を表 2 に示した。

## 5 . 試験溶液の調製

細切した試料 0.25 g を精秤して 50 mL 容ガラス遠沈管に採り、アセトン・ヘキサン混液 ( 3:7 ) 15 mL を加えて振り混ぜた後、密栓をして約 40 の恒温器内で一晚静置した。冷後ろ紙を用いてろ過し、得られたろ液及びアセトンによる洗液を 25 mL 容メスフラスコにあつめ、アセトンを加えて定容したものを定性用試験溶液とした。さらにこの液 10  $\mu\text{L}$  をとり、アセトンを 1 mL 加え 100 倍に希釈したものを定量用試験溶液とした。

## 6 . 可塑剤の定性および定量

### 1 ) 定性

定性用試験溶液をスキャンモードで測定し、検出されたピークの MS スペクトルを我々が所有する可塑剤データベース( 約 60 種類の可塑剤のマスマスペクトルが保存 ) と比較した。MS スペクトルが一致した場合は、さらに可塑剤標準品と保持時間を比較して確認した。MS スペクトルおよび保持時間が一致した場合、当該可塑剤を含有していると判定した。

### 2 ) 定量

0.05~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の可塑剤混合標準溶液を SIM モードで測定し、各定量イオンのピーク面積から絶対検量線法により検量線を作成した。

定量用試験溶液を同様に GC/MS の SIM モードで測定し、各定量イオンのピーク面積から定量用試験溶液中の各可塑剤濃度 (  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ) を求めた。ただし、5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  以下の場合には 0.05~5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の検量線を用いて再度定量した。得られた定量用試験溶液中の可塑剤濃度から以下の式にしたがい試料中の可塑剤含有量を算出した。

表2 本研究で用いた可塑剤

No.	化学名	略号もしくは 製品名	CAS番号	分子式	分子量	純度 (%)	保持時間 (分)	定量イオン ( <i>m/z</i> )	確認イオン ( <i>m/z</i> )	定量限界 ( $\mu\text{g/mL}$ )
1	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TMPD	6846-50-0	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	286	>97	5.5	71	43	
2	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	>98	7.0	149	223	
3	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	DBP	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	>99	7.5	149	223, 205	
4	Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	314	>97	8.5	241	185	
5	Tributyl citrate	TBC	77-94-1	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	360	>98	8.6	185	259, 129	
6	<i>o</i> -Acetyl tributyl citrate	ATBC	77-90-7	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub>	402	>90	8.8	185	259, 129	
7	Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	370	>98	9.5	129	241, 259	
8	Dipropylene glycol dibenzoate**	DPGDB	25265-71-8	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	134	>95	9.7~10.1	105	163	全て 0.05
9	Alkylsulfonic acid phenyl ester**	ASP	-	-	-	-	9.9-11.8	94	55	
10	Diisononyl adipate	DINA	33703-08-1	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	398	-	10.0~11.2	129	255	
11	Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	>99	10.1	149	167, 279	
12	Diisononyl 1,2-cyclohexane dicarboxylate	DINCH	166412-73-8	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	424	-	10.3~11.5	155	281	
13	Diisononyl phthalate	DINP	28553-12-0	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	418	>98	10.6~11.8	293	149	
14	Bis(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	>98	10.8	261	112, 149, 279	
15	Tris(2-ethylhexyl) trimellitate	TEHTM	3319-31-1	C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub>	546	>95	14.1	305	193, 323	

\*\*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。

$$\text{試料中の可塑剤含有量} (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{定量用試験溶液中の可塑剤濃度} (\mu\text{g/mL}) \times 25 \times 100}{\text{試料重量} (\text{g})}$$

## C. 研究結果と考察

### 1. 含有可塑剤の定性

定性用試験溶液をスキャンモードで測定し、含有可塑剤の定性を行った。

全 508 検体から、DEHTP、ATBC、DINCH、TMPD、DINA、DBS、DEHP、TBC、DEHA、DIBP、DPGDB、ASP、DBP、DINP および DEHTP の 15 種類の可塑剤が検出された。いずれもこれまでに PVC 製品から検出されたことがある可塑剤であったが、ASP は PVC 製ゴム手袋において使用されていたことがあるが<sup>11)</sup>、2009 年の調査では検出されなかったことから本研究において初めて PVC 製玩具への使用が確認された。また、検出されたピークはいずれも可塑剤データベースにより同定でき、未知ピークは検出されなかったことから、今回用いた試料では新規可塑剤は使用されていないと考えられた。

### 2. 可塑剤検出率および含有量

表 3 に 15 種類の可塑剤の検出率および含有量（最小、最大および平均）を示した。

DEHTP が最も多く検出され、検出率は 65.9%であった。次いで、ATBC が約 30%(164 検体)、DINCH が約 20%(101 検体)、TMPD および DINA が約 15%から検出された。DBS および DEHP は約 6.5%、TBC および DEHA は約 3%から検出した。その他の可塑剤の検出率は 2%未満であった。また、可塑剤が全く検出されなかったものが 7 検体あった。検出頻度が 10%以上であった DEHTP、ATBC、

DINCH、TMPD、DINA のうち DEHTP、DINCH などは平均含有量が 10%以上であったことから、主可塑剤として使用されるケースが多いと考えられた。一方、ATBC、TMPD などは平均含有量が 10%以下であったことから、他の可塑剤と組み合わせて使用されるケースが多かったと推測された。また、DPGDB、DINP、TEHTM は、最大含有量が 10%未満、平均含有量も 5%未満と低く、主可塑剤として使用されることはほとんどなく、原料や製造工程等において混入した可能性も考えられた。

一方、ASP および DINP は、検出率は低いが、他の可塑剤と比べて含有量の最小値が大きく、ASP については、検出されたすべての試料の含有量が 30%以上であったことから、主可塑剤として使用されていると考えられた。

表 3 全試料の各可塑剤検出率および含有量

可塑剤	検出数	検出率 (%)	含有量 (%)		
			最小	最大	平均
DEHTP	335	65.9	0.06	41.3	13.2
ATBC	164	32.3	0.05	29.2	8.8
DINCH	101	19.9	0.05	39.8	10.0
TMPD	82	16.1	0.05	19.0	3.4
DINA	67	13.2	0.11	18.4	7.3
DBS	34	6.7	0.05	0.16	0.07
DEHP	33	6.5	0.05	17.8	6.8
TBC	16	3.1	0.3	32.7	17.0
DEHA	15	3.0	0.05	21.5	6.7
DIBP	9	1.8	0.05	34.1	12.8
DPGDB	8	1.6	0.07	7.5	2.6
ASP	8	1.6	37.1	60.8	50.3
DBP	6	1.2	0.10	38.3	17.6
DINP	6	1.2	4.1	5.4	4.8
TEHTM	5	1.0	0.09	3.8	1.6
可塑剤なし	7	1.4	-	-	-

### 3. 可塑剤の使用傾向の変化

各可塑剤の使用傾向がどのように変化しているか検討するため、2015年度(本研究)と2009年度<sup>4)</sup>の可塑剤検出率および含有量を比較した。比較は指定おもちゃおよび指定外おもちゃで区別して行った。ただし、2009年の結果における各可塑剤の定量下限は0.01~0.025%であり本研究と異なっていたことから、定量下限を本研究と同じ0.05%として検出率および含有量を再計算したものをを用いた。

#### 1) 指定おもちゃ

2015年度(295検体)および2009年度(46

検体)の指定おもちゃの可塑剤検出率および含有量を表4に示した。

DEHTPは最も多い60.3%から検出され、含有量は0.07~40.3%(平均含有量:11.9%)であった。2009年度と比べ検出率は大幅に増加していた。また、最大含有量は2009年度の結果とほぼ同じであったが、平均含有量は半分近くまで減少していた。平均含有量が減少していた原因を明らかとするため、DEHTPの含有量の分布を図2Aに示した。2009年度はDEHTPが検出された約半分の含有量は25%以上であったが、今回DEHTPが検出された

表4 指定おもちゃの各可塑剤検出率および含有量

可塑剤	2015年度				2009年度*			
	検出率 (%)	含有量(%)			検出率 (%)	含有量(%)		
		最小	最大	平均		最小	最大	平均
DEHTP	60.3	0.07	40.3	11.9	37.0	0.68	39.1	19.6
ATBC	40.0	0.05	29.0	9.2	45.7	0.21	34.7	16.0
DINCH	28.5	0.27	39.8	10.0	28.3	1.4	48.9	19.5
TMPD	24.1	0.06	19.0	3.7	67.4	0.05	22.6	3.9
DINA	21.7	0.11	18.4	7.5	21.7	0.52	15.5	11.2
DBS	10.8	0.05	0.16	0.06	6.5	0.06	0.07	0.07
ASP	2.7	37.1	60.8	50.3	0	—	—	—
DPGDB	2.0	0.07	7.5	3.4	4.3	0.12	1.1	0.61
TBC	2.0	0.3	13.5	3.3	28.3	0.05	11.1	2.0
DEHA	1.4	0.07	13.4	9.1	4.3	0.13	10.3	5.2
TEHTM	0.3	0.19	0.19	0.19	10.9	0.05	29.3	15.2
DIBP	0.3	0.12	0.12	0.12	0	—	—	—
DEHP	0	—	—	—	0	—	—	—
DBP	0	—	—	—	0	—	—	—
DINP	0	—	—	—	0	—	—	—
NPGEHB**	0	—	—	—	4.3	1.13	13.5	7.3
NPGDEH**	0	—	—	—	4.3	0.60	6.9	3.8
NPGDB**	0	—	—	—	4.3	0.52	6.4	3.5
DALG**	0	—	—	—	2.2	47.7	47.7	47.7
DEGDB**	0	—	—	—	2.2	2.9	2.9	2.9
DIBA**	0	—	—	—	2.2	0.76	0.76	0.76
可塑剤なし	0.7	—	—	—	—	—	—	—

\*食衛誌

\*\*NPGEHB: ネオペンチルグリコール(2-エチルヘキシル)ベンジル、NPGDEH: ネオペンチルグリコールジ(2-エチルヘキシル)、NPGDB: ネオペンチルグリコールジベンゾエイト、DALG: ジアセチルラウロイルグリセロール、DEGDB: ジエチレングリコールジベンゾエイト、DIBA: アジピン酸ジイソブチル

半分以上は 15%未満であった。したがって、DEHTP は指定おもちゃに使用される主要な可塑剤になっているが、1 検体あたりの使用量は減少していると考えられた。

次いで ATBC が 40.0%から検出され、含有量は 0.05~29.0%(平均:9.2%)であった。2009 年度と比べ検出率はわずかに低下し、さらに平均含有量は半分近くまで低下していた。一方、最大含有量もわずかに低下していたが、約 30%と高い値を示した。ATBC についても平均含有量が減少した原因を明らかとするため、含有量の分布を図 2 B に示した。2009 年度は ATBC が検出された半分以上の含有量は 15%以上であった。しかし 2015 年度では ATBC が検出された 2/3 は含有量が 10%未満であった。したがって、ATBC は引き続き指定おもちゃに汎用されているが、DEHTP と同様に 1 検体あたりの使用量は減少していると考えられた。DINCH は 28.5%から検出され、含有量は 0.27~39.8%(平均:10.0%)であった。2009 年度と比べ検出率は変わらなかったが、平均含有量は半分近くまで低下していた。一方、最大含有量もわずかに低下していたが、約 40%と高い値であった。含有量の分布を比較したところ(図 2 C)、2009 年度は DINCH が検出された 2/3 以上の含有量は 15%以上であった。しかし今回 DINCH が検出された約半分は 5%未満であった。したがって、DINCH も ATBC と同様には引き続き指定おもちゃに汎用されているが、1 検体あたりの使用量は減少していると考えられた。

TMPD は 24.1%から検出され、含有量は 0.06~19.0%(平均:3.7%)であった。2009 年度と比べ検出率は半分以下と大幅に減少していたが、平均含有量および最大含有量はいずれも大きく変わらなかった。TMPD は一部の玩具では主可塑剤として使用されているが、大部分は補助的な役割で使用されていると考えられ、使用頻度や使用量は 2009 年度と大き

く変わっていなかった。

DINA は 21.7%から検出され、含有量は 0.11~18.4%(平均:7.5%)であった。2009 年度と比べ検出率は変わらず、また、平均含有量および最大含有量はわずかに増減がみられたが、大きな差はなかった。したがって、DINA の使用傾向は 2009 年度とほぼ変わっていないと考えられた。

DBS は 10.8%から検出され、含有量は 0.05~0.16%(平均:0.06%)であった。検出率は約 1.5 倍に増加したが、平均含有量および最大含有量はいずれも 2009 年度と変わらずに 1%未満であった。したがって、DBS は可塑剤として添加されたのではなく、原料や製造工程での非意図的な混入物と推測された。

ASP は 2009 年度の調査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 2.7%から検出され、その含有量は 37.1~60.8%(50.3%)であった。いずれの試料の含有量も高く、主可塑剤として使用されていた。

DPGDB は 2.0%から検出され、含有量は 0.07~7.5%(平均:3.4%)であった。検出率は半分以下に低下していた。平均含有量および最大含有量は増加していたが、検出率が低いいため、使用量の増減に関する考察はできなかった。

TBC は 2.0%から検出され、含有量は 0.3~13.5%(平均:3.3%)であった。検出率は 1/10 以下と劇的に減少していたが、平均含有量および最大含有量はほぼ同程度であった。したがって TBC は、使用量は大きく変わらないが、使用頻度は少なくなっていることが明らかとなった。

DEHA は 1.4%から検出され、含有量は 0.07~13.4%であった。検出率は半分以下に低下していた。平均含有量および最大含有量は増加していたが、検出率が低いいため、使用量の増減に関する考察はできなかった。

TEHTM は 1 検体から検出され、その検出

率は大幅に低下していた。また含有量も 0.19%と低かった。そのため、主可塑剤として使用されることがほとんどなくなっていることが明らかとなった。DIBP も 1 検体から検出され、含有量は 0.12%と低い値であった。2009 年度は検出されておらず、引き続き主可塑剤として使用されることはほとんどないことが示唆された。

一方、2009 年度に検出されたネオペンチルグリコール(2-エチルヘキシル)ベンジル(NPGEHB)、ネオペンチルグリコールジ(2-エチルヘキシル)(NPGDEH)、ネオペンチルグリコールジベンゾエイト(NPGDB)、ジエチレングリコールジベンゾエイト(DEGDB)、ジアセチルラウロイルグリセロール(DALG)およびアジピン酸ジイソブチル(DIBA)は本研究では検出されなかった。

以上のように指定おもちゃへの規制対象の PAEs の使用は認められなかった。一方、主に使用されているのは DEHTP、ATBC および DINCH であり、このうち DEHTP の使用頻度が 2009 年度に比べ大幅に増加し、またこれまで指定おもちゃでは使用されていなかった ASP も使用されるようになってきていることが判明した。しかし含有量は全体的に減少しており、可塑剤の使用量は減少していると推察された。

## 2) 指定外おもちゃ

表 5 に 2015 年度(213 検体)および 2009 年度(55 検体)の指定外おもちゃの可塑剤検出率および含有量を示した。

指定外おもちゃにおいても DEHTP が最も多く検出され、検出率は 73.7%、含有量は 0.06~41.3% (平均: 14.6%) であった。2009 年度と比べ検出率は大幅に増加していた。また、平均含有量は約 2/3 に減少していたが、最大含有量は引き続き高い値であった。指定おもちゃと同様に DEHTP の含有量の分布を

比較した結果(図 3A)、2009 年度では 2/3 以上で含有量が 20%を超えていたのに対し、2015 年度は約半分が 10~20%であった。したがって、DEHTP は指定外おもちゃにおいても主要な可塑剤になっているが、1 検体あたりの使用量は少なくなっていることが明らかとなった。

ATBC は 21.6%から検出し、含有量は 0.11~29.2% (平均: 7.7%) であった。2009 年度と比べ検出率は増加したが、平均含有量は半分以下に低下した。最大含有量も減少したが、引き続き高い値であった。含有量の分布は約半分で含有量が 30%を超えていたのに対し、2015 年度は半分以上が 5%未満であった(図 3B)。したがって、ATBC は指定外おもちゃにも汎用されるようになったが、1 検体あたりの使用量は減少していると考えられた。

DEHP は 15.5%から検出され、含有量は 0.05~17.8% (平均: 6.8%) であった。2009 年度と比べ検出率は半分以下に減少し、平均含有量および最大含有量も大幅に減少していた。したがって、DEHP は指定外おもちゃにおいても使用頻度、使用量ともに減少していると推測された。

DINCH の検出率は 8.0%、含有量は 0.05~23.4% (平均: 10.0%) であった。2009 年度と比べ検出率はわずかに増加したが、平均含有量は半分以下に低下した。一方、最大含有量も減少したが、引き続き高い値であった。検出率が低く分布の比較ができなかったが、指定おもちゃの結果では使用量が減少していたことから、指定外おもちゃにおいても同様に、その使用量が減少していると考えられた。

DEHA は 5.2%から検出され、含有量は 0.05~21.5% (5.8%) であった。2009 年と比べ検出率および平均含有量はおおよそ半分に減少したが、最大含有量(25.6% 21.5%)は大



表5 指定外おもちゃの玩具の各可塑剤検出率および含有量

可塑剤	2015年度				2009年度*			
	検出率 (%)	含有量(%)			検出率 (%)	含有量(%)		
		最小	最大	平均		最小	最大	平均
DEHTP	73.7	0.06	41.3	14.6	40.0	0.07	51.2	21.3
ATBC	21.6	0.11	29.2	7.7	16.4	0.07	50.5	21.2
DEHP	15.5	0.05	17.8	6.8	41.8	0.08	27.0	12.8
DINCH	8.0	0.05	23.4	10.0	7.3	1.4	32.3	22.4
DEHA	5.2	0.05	21.5	5.8	9.1	0.07	25.6	9.9
TMPD	5.2	0.05	8.3	1.9	14.5	0.10	0.32	0.19
TBC	4.7	3.4	32.7	25.3	14.5	0.16	46.7	11.8
DIBP	3.8	0.05	34.1	14.4	12.7	0.12	21.6	11.5
DBP	2.8	0.10	38.3	17.6	12.7	0.05	26.3	7.5
DINP	2.8	4.1	5.4	4.8	25.5	0.19	31.8	9.8
TEHTM	1.9	0.09	3.8	1.9	1.8	0.09	0.09	0.09
DINA	1.4	1.5	1.7	1.6	5.5	3.1	7.0	4.4
DPGDB	0.9	0.08	0.11	0.10	1.8	0.06	0.06	0.06
DBS	0.9	0.07	0.12	0.10	0	—	—	—
DPOF**	0	—	—	—	7.3	0.05	0.07	0.06
DIDP	0	—	—	—	1.8	1.0	1.0	1.0
DALG	0	—	—	—	1.8	0.41	0.41	0.41
DEHS**	0	—	—	—	1.8	0.08	0.08	0.08
NPGEHB	0	—	—	—	1.8	0.25	0.25	0.25
NPGEH	0	—	—	—	1.8	0.14	0.14	0.14
NPGDB	0	—	—	—	1.8	0.11	0.11	0.11
可塑剤なし	2.3	—	—	—	1.8	—	—	—

\*食品衛生学雑誌、53、19-27 (2012)

\*\*DPEHF:リン酸ジフェニル(2-エチルヘキシル)、DEHS:セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)

大きく変わらなかった。このように、DEHAの使用頻度は低下していた。一方、検出率が低いため、使用量の増減に関する考察はできなかった。

TMPD、TBC、DIBP、DBP および DINP はそれぞれ 5.2、4.7、3.8 および 2.8%から検出された。いずれも 2009 年度と比べ 1/3 以下に低下していた。また、含有量は 0.05~8.3%(平均: 1.9%)、3.4~32.7%(平均: 25.3%)、0.05~34.1%(平均: 14.4%) および 4.1~5.4%(平均: 4.8%) であったが、検出率が手低いいため、使用量の増減に関する考察はできなかった。

TEHTM は 1.9%から検出され、含有量は

0.09~3.8%(平均: 1.9%) であった。2009 年度と比べ検出率は変わらなかった。含有量も増加していたが、ほとんどが補助的に使用されたものか製造工程等において混入したものと推測され、使用傾向は大きく変わっていなかった。

DINA は 1.4%から検出され、含有量は 1.5~1.7%(平均: 1.6%) であった。2009 年度と比べ検出率、平均含有量および最大含有量が減少しており、ほとんど使われなくなっていると考えられた。

DPGDB は 0.9%から検出され、平均含有量は 0.10%、最大含有量は 0.11% であった。2009 年度と同様に主可塑剤として使用されては

らず、製造工程等において混入したと推測された。

DBS は 0.9%から検出され、平均含有量は 0.10%、最大含有量は 0.12%であった。2009 年度は検出されておらず、引き続き主可塑剤として使用されることはほとんどないことが示唆された。

一方、2009 年に検出されたリン酸ジフェニル(2-エチルヘキシル)(DPEHF)、DIDP、DALG、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHS)、NPGEHB、NPGDEH および NPGDB は本研究では検出されなかった。

以上のように指定外おもちゃからは規制対象の PAEs のうち DEHP、DBP および DINP が検出された。しかし、これらの検出率は 2009 年度と比較すると大幅に減少しており、乳幼児用以外の玩具においても使用頻度が減少していることが明らかとなった。一方、主に使用されているのは DEHTP および ATBC であり、このうち DEHTP の使用頻度が 2009 年度に比べ大幅に増加していた。また、含有量は全体的に減少している傾向が確認された。

#### 4 . 玩具の種類別の使用可塑剤の違い

玩具の種類別の可塑剤検出率、主可塑剤率（検出された試料のうち、その可塑剤が主可塑剤であった割合。主可塑剤：検出された可塑剤のうち、最も含有量が多かった可塑剤）、1 検体あたりの可塑剤の合計量（最小値、最大値、平均値）および 1 検体あたりに使用されていた可塑剤の種類数を表 6 に示した。

##### 1) 人形

人形では、35%の試料から 2 種類、38%の試料から 3 種以上の可塑剤が検出され、約 3/4 の試料で複数の可塑剤が使用されていた。検出された可塑剤は DEHTP、ATBC、DINA など 8 種類であり、このうち、DBS および TEHTM を除く 6 種類が主可塑剤として使用されていた。

DEHTP は検出率および主可塑剤率ともに最も高い値であったことから、人形において最も汎用されていた。また、DINA および DINCH も検出された試料のうち、半数以上で主可塑剤として使用されていた。ATBC および TMPD などは検出率が高いが主可塑剤率は低かったため、他の可塑剤と組み合わせたり、補助的な役割として使用されていると推定された。また、1 検体あたりの合計含有量は 5.7~39.0%（平均 17.9%）であり、他と大きく変わらなかった。

##### 2) ボール

ボールでは、半分以上の試料で、1 検体あたりに使用される可塑剤の種類数は 1 種類であった。したがってボールにおいては、可塑剤は単独で使用される可能性が高いことが示唆された。検出された可塑剤は DEHTP、ATBC など 12 種類であり、このうち 8 種類が主可塑剤として使用されていた。また、ASP はボールのみから検出された。

DEHTP は検出率および主可塑剤率ともに最も高い値であったことから、ボールにおいても最も汎用されていた。一方、ASP および TBC の検出率は約 10%と高くなかったが、検出されたすべてが主可塑剤として使用されていた。また、その他の可塑剤についても主可塑剤率が 40%以上と高かった。また、1 検体あたりの合計含有量は、他に比べ高い値となったが、これは ASP の含有量が高いためであった。

##### 3) 空気注入玩具

空気注入玩具本体からは DEHTP および DEHP の 2 種類のみ検出された。1 試料から検出された可塑剤の種類数はほとんどが 1 種類であったため、いずれの可塑剤も主可塑剤率が 80%以上と高かった。

DEHTP の検出率が 87.2%と高いことから、空

表6 種類別の可塑剤検出率

可塑剤	人形 (204検体)		ボール (66検体)		空気注入玩具				風呂用玩具 (54検体)		ストラップ (38検体)		その他 (83検体)	
					本体 (44検体)		注入口 (19検体)							
	検出率 (%)	主可塑剤率* (%)	検出率 (%)	主可塑剤率* (%)	検出率 (%)	主可塑剤率* (%)	検出率 (%)	主可塑剤率* (%)	検出率 (%)	主可塑剤率* (%)	検出率 (%)	主可塑剤率* (%)	検出率 (%)	主可塑剤率* (%)
DEHTP	65.2	74.4	65.2	65.1	88.6	87.2	100.0	100.0	55.6	96.7	100.0	86.8	39.8	90.9
ATBC	58.8	21.7	27.3	61.1	0.0	-	0.0	-	31.5	41.2	2.6	100.0	9.6	75.0
DINCH	23.0	59.6	1.5	100.0	0.0	-	0.0	-	38.9	85.7	23.7	44.4	27.7	95.7
TMPD	27.5	28.6	9.1	0.0	0.0	-	0.0	-	35.2	0.0	2.6	0.0		
DINA	29.4	56.7	9.1	50.0	0.0	-	5.3	0.0	0.0	-	0.0	-		
DBS	15.7	0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	2.6	0.0	1.2	0.0
DEHP	0.0	-	6.1	0.0	27.3	83.3	26.3	0.0	0.0	-	5.3	0.0	12.0	50.0
DEHA	0.0	-	10.6	42.9	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	9.6	0.0
TBC	1.5	33.3	12.1	100.0	0.0	-	0.0	-	5.6	0.0	0.0	-		
DIBP	0.0	-	7.6	80.0	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	4.8	75.0
DPGDB	0.0	-	6.1	0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	4.8	0.0
ASP	0.0	-	12.1	100.0	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-		
DBP	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	7.2	66.7
DINP	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	7.2	100.0
TEHTM	1.5	0.0	3.0	0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-		
可塑剤なし	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	8.4	0.0
1検体あたり														
合計含有量	最小値	5.7		0.06		10.1		18.6		12.2		4.7		0.1
	最大値	39.0		64.5		22.9		33.0		28.3		33.6		38.3
	平均値	17.9		28.4		15.4		24.9		20.1		14.5		7.5
種類数 (%)**	1種類	54 (26)		36 (55)		37 (84)		13 (68)		21 (39)		26 (68)		56 (67)
	2種類	71 (35)		19 (29)		7 (16)		6 (32)		30 (56)		11 (31)		15 (18)
	3種類以上	78 (38)		11 (17)						3 (6)		1 (3)		5 (6)

\*検出されたもののうち、主可塑剤(1検体当たりの含有量が最も多い可塑剤)として使用されていた割合

\*\*使用されていた可塑剤の種類数

気注入玩具では、DEHTP が主に汎用されていた。

注入口からは DEHTP および DEHP の他に DINA も検出された。しかし全ての検体において DEHTP が主可塑剤として使用されており、DEHP および DINA はわずかに混入した程度であり、これらは直接口に接触する注入口部分の主可塑剤としては使用されていなかった。しかし、DEHP の含有量が 0.1% を超えて含有されている検体もあったことから注意すべきであると考えられた。また 1 検体当たりの可塑剤合計含有量は本体に比べ注入口の方が約 1.5 倍多かった。

#### 4) 風呂用玩具

風呂用玩具では、半分以上の試料で 1 試料から 2 種類以上の可塑剤が検出された。検出された可塑剤は DEHTP、DINCH、TMPD、ATBC および TBC の 5 種類であり、このうち、TMPD および TBC 以外が主可塑剤として使用されていた。したがって風呂用玩具では、主可塑剤率は DEHTP および DINCH で高く、これらが主可塑剤として汎用されていた。一方、ATBC、TMPD および TBC は他の可塑剤と組み合わせて、もしくは補助的に使用されていると考えられた。また、1 検体当たりの合計含有量は他と大きく変わらなかった。

#### 5) ストラップ

ストラップの約 70% は、検出された可塑剤の種類数が 1 種類のみであった。DEHTP、DINCH、DEHP、ATBC、TMPD および DBS の 6 種類が検出され、特に DEHTP は全検体から検出され、主可塑剤率も高い値であった。このように、ストラップでは DEHTP が主可塑剤として汎用されていた。また、1 検体当たりの合計含有量は他と大きく変わらなかった。

#### 6) その他玩具

その他玩具では、DEHTP の検出率が低く、DBP および DINP が主可塑剤として使用されている試料が存在した。この区分には様々な玩具が含まれるため、検出された可塑剤の種類も 10 種類と多く、可塑剤が検出されなかった試料も存在した。1 検体あたりの合計含有量は他と比べ低かったが、これは、可塑剤が検出されなかった硬質玩具の検体が多かったためと考えられた。

#### 5. 検出された可塑剤と表示内容の比較

食品衛生法では可塑剤の表示について特に決めていないが、508 検体中 82 検体では使用した可塑剤についての具体的な表示があった。これらの表示ごとに、PAEs の使用の有無および含有していた主可塑剤を比較した。表示内容が類似しているものをまとめ、「非フタル酸エステル可塑剤使用」、「ATBC-PVC・クエン酸系可塑剤使用」および「PVC-DINP」に分類し表 7 にまとめた。

「非フタル酸エステル可塑剤使用」などと表示されていたものは 70 検体あり、このうち、1 検体から DEHP が検出された。この試料は指定外おもちゃであり、含有量も 0.16% と低かった。主可塑剤としては DEHTP が最も多く使用されていた。

「ATBC-PVC・クエン酸系可塑剤使用」などと表示されていたものは 11 検体あった。これらにはいずれも PAEs は使用されていなかったが、主可塑剤として最も多く使用されていたのは DEHTP で、ATBC が主可塑剤として使用されていたのはわずか 2 検体のみであった。そこで、これら 11 検体から検出された可塑剤を表 8 にまとめた。その結果、クエン酸系可塑剤である ATBC または TBC が検出されたのは 4 検体のみであり、残りの 7 検体は検出されず、表示内容が異なる可塑剤が使用されていた。この主な原因は、使用可塑剤

表7 使用可塑剤表示ごとの含有可塑剤

種類	フタル酸エステル	主可塑剤(検出率)
非フタル酸エステル可塑剤使用 (70検体)	1検体 (DEHP: 0.16%) 無: 69検体	DEHTP: 49検体(70%) ATBC: 10検体(14%) DINA、DEHA: 3検体(4%) DINCH、TBC: 2検体(3%)
ATBC-PVC、クエン酸系可塑剤使用 (11検体)	全て < 0.1%	DEHTP: 8検体(73%) ATBC: 2検体(18%) DINA: 1検体(9%)
PVC-DINP (1検体)	全て < 0.1%	DINCH: 1検体(100%)

表8 「ATBC-PVC、クエン酸系可塑剤使用」と表示されていた試料中の可塑剤

試料	ATBC	TBC	DEHTP	DINCH	DEHP	DINA	TMPD
人形24	NQ	NQ	18.9	NQ	NQ	NQ	NQ
人形25	NQ	NQ	14.3	9.9	NQ	NQ	NQ
人形20	5.2	NQ	NQ	NQ	NQ	5.8	NQ
人形21	NQ	2.7	12.8	NQ	NQ	NQ	0.73
ボール16A	25.3	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
ボール16B	29.0	NQ	0.10	NQ	NQ	NQ	NQ
風呂3	NQ	NQ	19.7	NQ	NQ	NQ	NQ
ストラップ8	NQ	NQ	10.8	NQ	0.07	NQ	NQ
ストラップ9	NQ	NQ	13.5	NQ	0.08	NQ	NQ
ストラップ12	NQ	NQ	8.3	NQ	NQ	NQ	NQ
ストラップ34	NQ	NQ	12.0	4.4	NQ	NQ	NQ

単位は%, NQ: < 0.05%

の切り替えを行った際に表示内容の修正を怠ったためと考えられた。

「PVC-DINP」と表示があったのは1検体あり、DINCHが主可塑剤として検出された。おそらく「PVC-DINCH」の誤表示だと推測された。また、「フタル酸エステル不使用」と表示があったものではいずれの可塑剤も検出されず、表示に齟齬は無かった。

以上のように、使用可塑剤に関する表示がある製品については規制対象のPAEsを使用しているものはなかった。しかしながら、一部の製品については表示と実態が合っていないものもあった。

## D. 結論

PVC製玩具約500検体に使用される可塑剤使用実態を2009年度の調査結果と比較し、PVC製玩具に使用される可塑剤の使用傾向の変化を明らかとした。

約500検体からDEHTP、ATBC、DINCHなど15種類の可塑剤が検出された。このうちDEHTPの検出率が最も高く、約65%の試料から検出された。指定おもちゃに限定してみても検出率はDEHTPが最も高く、2009年度と比べ大幅に上昇していた。しかし、含有量は低下しており、使用量は低下していると推察された。その他の可塑剤の検出率は2009年度と同程度もしくは低下傾向にあり、大き

く増加しているものはなかった。また、含有量も DEHP と同様に低下していた。一方、指定外おもちゃでも DEHP が最も多く使用されており、検出率も上昇していたが、含有量は低下していた。PAEs についても検出率は 1/3 以下に減少していた。

このように PVC 製玩具に使用される可塑剤については、5 年前と比べ種類に大きな違いはなかったが、DEHP の使用頻度が大幅に上昇しており、PAEs の使用頻度は大幅に減少していた。また、可塑剤の使用量は全体的に減少していた。

## E. 参考文献

- 1) 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)
- 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) 杉田たき子、河村葉子、谷村雅子、松田りえ子、新野竜太、石橋 亨、平林尚之、松木容彦、山田 隆、米谷民雄：乳幼児用軟質ポリ塩化ビニル製玩具からのフタル酸エステル暴露量の推定、食品衛生学雑誌、44、96-102 (2003)
- 9) 厚生労働省医薬局食品保健部長通知 “食品 添加物等の規格基準の一部改正について” 平成 14 年 8 月 2 日 食発第 0802005 号
- 10) 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
- 11) 河村葉子、六鹿元雄、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道化合物の同定、食品衛生学雑誌、43、215-220 (2002)

表1 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1(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1(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1(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1(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1(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1(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1(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	ベージュ	×	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

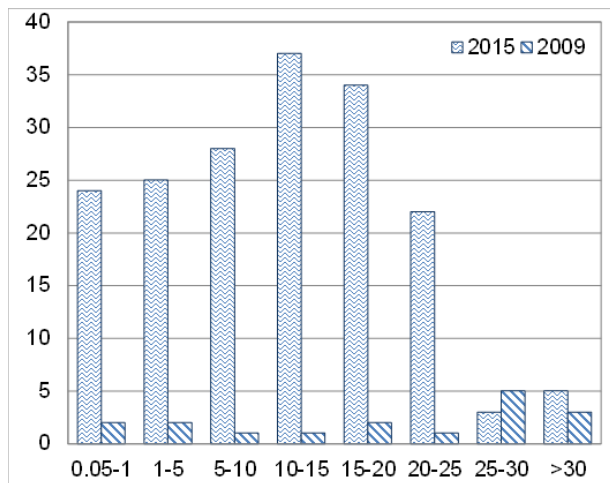
\*\*ST: Safety Toy(一般社団法人 日本玩具協会の自主基準である玩具安全基準に合格した証明)

-: 記載なし

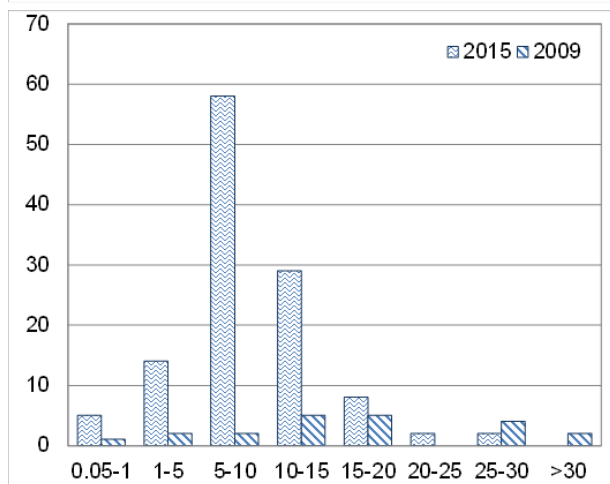


図1 代表的な玩具試料

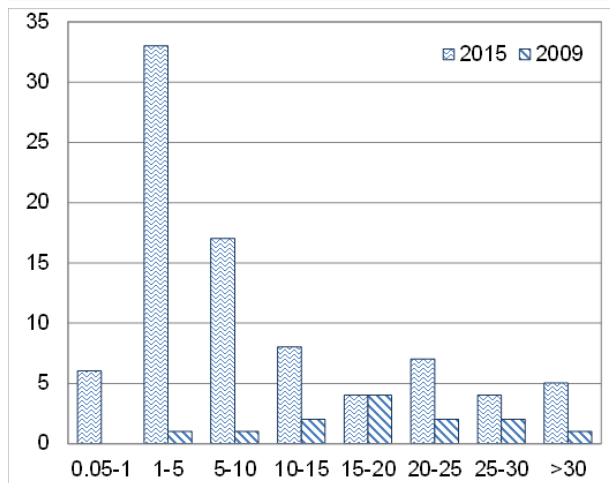
**A) DEHTP**



**B) ATBC**



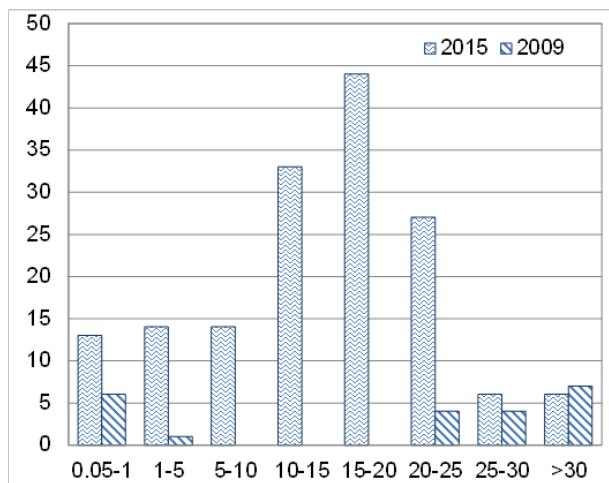
**C) DINCH**



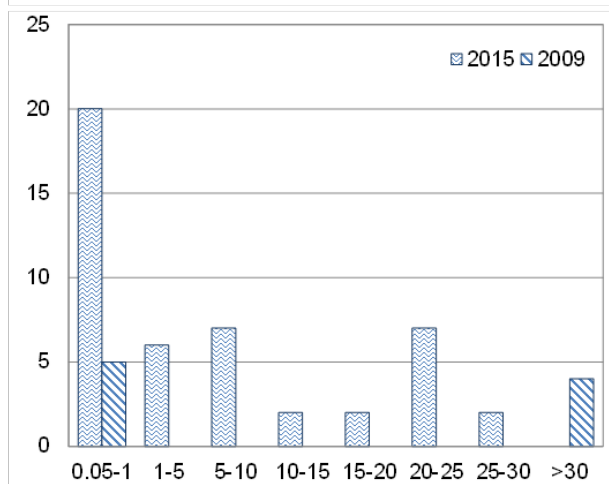
**図2 2015および2009年度における各可塑剤の含有量の分布(指定おもちゃ)**  
**A) DEHTP、B) ATBC、C) DINCH、横軸:含有量(%), 縦軸:検体数**



**A) DEHTP**



**B) ATBC**



**図3 2015および2009年度における各可塑剤の含有量の分布(指定外おもちゃ)**  
**A) DEHTP、B) ATBC、横軸:含有量(%), 縦軸:検体数**

## 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				