

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）

R6 年度終了報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び規制基準設定に関する研究

未規制揮発性有機化合物の実態調査

研究分担者 河上 強志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長
研究協力者 菅谷 なえ子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課 専門研究員
櫻井 光 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課 専任研究員

要旨

家庭用品規制法で規制されていない揮発性有機化合物（VOCs）について、エアゾール製品でない芳香剤、接着剤、塗料、剥離剤及び6歳以上を対象とした玩具について実態調査を行った。

芳香剤、接着剤、塗料及び剥離剤 34 製品について、家庭用品規制法においてエアゾール製品で基準が設けられているメタノール（MeOH）、トリクロロエチレン（TCE）及びテトラクロロエチレン（PCE）を分析した結果、MeOH が塗装剥離剤の 1 製品（7.7%）で、PCE が靴補修剤の 2 製品（74%及び 49%）でエアゾール製品での基準値（MeOH: 5%、PCE: 0.1%）を超えて検出された。併せて欧州の Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals（REACH）規制を参考に 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン（DCM）、クロロホルム、シクロヘキサン（CYH）、ベンゼン（BEN）、トルエン（TOL）、1,1,2-トリクロロエタン、1,4-ジクロロベンゼン及び 1,2,4-トリクロロベンゼンの分析を行った結果、DCM が合成ゴム系接着剤 1 製品、塗装及び塗料剥離剤の 2 製品、CYH が合成ゴム系及び溶剤形接着剤の 2 製品、TOL が靴補修剤、溶剤形及び合成ゴム系接着剤の 3 製品で規制値（0.1%）を超えて検出された。一部製品で検出された MeOH、PCE、DCM、CYH 及び TOL については、今後更なる実態調査の実施や、検出された製品の使用によるリスク評価の実施を検討する必要があると考えられた。

玩具については欧州玩具安全規格 EN71-11:2005 に従い DCM、*n*-ヘキサン（HEX）、BEN、TCE、TOL、エチルベンゼン（EB）、キシレン（XLN）、シクロヘキサノン（CHO）、1,3,5-トリメチルベンゼン（1,3,5-TMB）、ニトロベンゼン（NB）及びイソホロン（IP）のスタティックヘッドスペース法による分析方法を検討した結果、溶媒（MeOH）量が検出感度に大きく影響し、IP などの高沸点の物質については TOL-d₈ での補正は困難であった。溶媒を乳酸エチルに変更した改良法を検討した結果、NB 及び IP を IP-d₈ で補正することにより、DME、HEX、BEN、TCE、TOL、EB、XLN 及び 1,3,5-TMB

は絶対量として 0.5～200 ng、CHO は 5～200 ng、NB 及び IP は 20～200 ng で相関係数 0.999 以上の良好な直線性を示した。改良した方法を用いて 23 製品 96 試料の分析を行った結果、BEN、TOL、EB、XLN、CHO 及び IP が検量線範囲の上限である 200 ng (2 µg/g) を超えて検出された。BEN では REACH 規制での玩具の基準 (5 µg/g) を超えていると推察される製品が 1 製品あった。BEN については REACH 規制の基準に合わせた詳細な分析が必要であったが、試料の採取量を少なくすると再現性が取れなかったため、高濃度の試料における分析方法を更に検討する必要があると考えられた。TOL、EB、XLN、CHO 及び IP では EN71-11 : 2005 で示されている各カテゴリーの排出限度値 (µg/g) を超えて検出された製品があった。BEN 以外の VOCs については EN71 の規格基準が玩具からの初期蒸発速度で示されていることから、今回測定した総排出量の分析を踏まえて初期蒸発速度 (µg/m³) を測定する必要があると考えられた。

A. 研究目的

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(家庭用品規制法)¹⁾ では揮発性有機化合物 (VOCs) であるメタノール (MeOH)、トリクロロエチレン (TCE)、テトラクロロエチレン (PCE) について規制基準が設けられているが、規制対象製品はエアゾール製品に限られている。また、それ以外の VOCs については現在家庭用品での規制基準は設けられていない。本研究では未規制の製品及び物質について実態を把握することを目的に、今年度はエアゾール製品でない接着剤、芳香剤、塗料、剥離剤について、MeOH、TCE 及び PCE の実態調査並びに欧州の Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) 規制²⁾ を参考に VOCs 9 物質の実態調査を行った。また、6 歳以上を対象とした玩具について欧州玩具安全規格 EN71-9³⁾ を参考に VOCs のスタティックヘッドスペース法による総排出量の実態調査を行った。

B. 研究方法

B1. 芳香剤、接着剤、塗料、剥離剤中 VOCs の実態調査

B1-1. 試料、試薬及び装置

試料は 2023 及び 2024 年に小売店から購入した芳香剤 10 製品、接着剤 8 製品、塗料 (屋内用) 11 製品、剥離剤 5 製品の合計 34 製品を用いた (表 1)。

標準物質の MeOH、TCE 及び PCE はシグマアルドリッチ製 analytical Standard を、1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE)、ジクロロメタン (DCM)、クロロホルム (CLF)、シクロヘキサン (CYH)、ベンゼン (BEN)、トルエン (TOL)、1,1,2-トリクロロエタン (1,1,2-TCE) 及び 1,2,4-トリクロロベンゼン (1,2,4-TCB) は AccuStandard 製 2.0 mg/mL (MeOH 溶液) を、1,4-ジクロロベンゼン (1,4-DCB) は関東化学製 1 mg/mL (MeOH 溶液、水質試験用) を用いた。内部標準物質として MeOH-d₃ 及び TCE-d は Cambridge Isotope Laboratories 製を、BEN-d₆ は東京化成製 99.6 atom%D を、TOL-d₈ は富士フイルム和光純薬製 99.5%

を用いた。エタノールは関東化学製の残留農薬試験・PCB 試験用 300 倍濃縮検定品を、乳酸エチルは関東化学製の残留溶媒試験用を、水はナチュラルミネラルウォーター（採水地：ボルヴィック）を用いた。

ガスクロマトグラフ質量分析計はアジレントテクノロジー製 5977B、ヘッドスペースオートサンプラーは日本電子製 S-trap HS、カラムは Rxi-624Sil MS (60 m × 0.32 mm、膜厚 1.8 μm)を用いた。

B1-2. 試験方法

B1-2-1. MeOH、TCE 及び PCE

家庭用品規制法における通知試験法⁴⁾に準じた。定量は内部標準法（ISTD 法）で行い、定量下限値は MeOH で 0.25%、TCE 及び PCE で 0.005%とした。

B1-2-2. 1,1-DCE 等 9 物質

日本薬局方⁵⁾の残留溶媒試験法を参考に、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法を用いて表 2 の条件で分析を行った。

標準溶液は、ヘッドスペースバイアル（容量：20 mL）に水 5 mL を入れ、BEN-d₆・TOL-d₈ 混合内部標準液（2 μg/mL）50 μL を添加後、0.01～10 μg/mL の各混合標準液（エタノール溶液）1 mL を加えて PTFE 付きアルミキャップで密封し分析した。試料は 0.50 g を正確に量り採り、エタノールで 10 mL とし、その 1 mL を標準溶液と同様に操作した。

1,1-DCE、DCM、CLF、CYH 及び BEN は BEN-d₆ を内部標準物質とし、TOL、1,1,2-TCE、1,4-DCB 及び 1,2,4-TCB は

TOL-d₈ を内部標準物質として補正を行った。

定量下限値は 1,1-DCE、DCM、CLF、BEN、TOL、1,4-DCB 及び 1,2,4-TCB で 0.2 μg/g（溶液濃度：0.01 μg/mL）、CYH 及び 1,1,2-TCE で 1 μg/g（溶液濃度：0.05 μg/mL）とした。測定対象物質が検量線を超えて検出された場合は、検量線の範囲内になるよう試料を希釈して測定し、定量には 0.01～0.5 μg/mL（CYH 及び 1,1,2-TCE は 0.05～0.5 μg/mL）と 0.5～10 μg/mL の 2 つの検量線を用いた。

B2. 玩具中 VOCs の実態調査

B2-1. 試料、試薬及び装置

試料は 2024 年に小売店から購入した 6 歳以上を対象とした玩具 23 製品を用いた。内訳は欧州玩具安全規格 EN71-9³⁾ で溶媒（吸入曝露）の規格を適用する 4 つのカテゴリの製品、膨らませたときの表面積が 0.5 m² 以上となる膨らませる玩具（Cat.1）6 製品、鼻又は口を覆って着用する玩具（Cat. 2）5 製品、子供が入ることができる玩具（Cat. 3）5 製品、風船製作の化合物（Cat. 4）7 製品の合計 23 製品であった（表 3）。

標準物質の DCM、*n*-ヘキサン（HEX）、BEN、TCE、TOL、エチルベンゼン（EB）、*o*-キシレン（XYL）、*m*-XYL、*p*-XYL 及び 1,3,5-トリメチルベンゼン（1,3,5-TMB）は AccuStandard 製 2000 μg/mL（MeOH 溶液）を、シクロヘキサノン（CHO）、ニトロベンゼン（NB）及びイソホロン（IP）は AccuStandard 製 1000 μg/mL（MeOH 溶液）を、内部標準物質の TOL-d₈ は富士フィルム和光純薬製 99.5%を、IP-d₈ は CDN

Isotopes 製 99.4%-d₈を用いた。メタノールは関東化学製の残留農薬試験・PCB 試験用 5000 倍濃縮検定品を、乳酸エチル (EL) は関東化学製の残留溶媒試験用を用いた。

ガスクロマトグラフ質量分析計はアジレントテクノロジー製 5977B、ヘッドスペースオートサンプラーは日本電子製 S-trap HS、カラムは Rxi-624Sil MS (60 m × 0.32 mm、膜厚 1.8 μm)を用いた。

B2-2. 試験方法

ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法の条件は BS EN 71-11:2005⁶⁾ の Annex A、A.2 Static headspace - GC/MS - method に従った (表 4)。

EN71-11 に準じた方法では、標準試料はヘッドスペースバイアルに TOL-d₈ 内部標準液 (20 μg/mL、MeOH 溶液) 10 μL を添加後 2 μg/mL 混合標準液 (MeOH 溶液) の 5、10 及び 25 μL、20 μg/mL 混合標準液の 5、10、25 及び 50 μL をそれぞれ加えて PTFE 付きアルミキャップで密封し分析した。それぞれの検量点は 5 回測定 の平均値を用いた。

改良法では標準試料はヘッドスペースバイアルに TOL-d₈・IP-d₈ 内部標準液 (20 μg/mL、EL 溶液) 5 μL を添加後 0.1~40 μg/mL 混合標準液 (EL 溶液) 5 μL を加えて PTFE 付きアルミキャップで密封し分析した。DME、HEX、BEN、TCE、TOL、EB、XLN、1,3,5-TMB 及び CHO は TOL-d₈ で補正し、NB 及び IP は IP-d₈ で補正した ISTD 法で定量を行った。

C. 結果及び考察

C1. 芳香剤、接着剤、塗料、剥離剤中 VOCs

の実態調査

34 製品中 MeOH は 3 製品、PCE は 2 製品、1,1-DCE は 4 製品、DCM は 15 製品、CLF は 6 製品、CYH は 8 製品、BEN は 9 製品、TOL は 24 製品、1,1,2-TCE は 2 製品、1,4-DCB は 1 製品から定量下限値を超えて検出された (表 5)。TCE 及び 1,2,4-TCB はいずれの製品からも検出されなかった。

MeOH 及び PCE について、家庭用品規制法のエアゾール製品に適用されている基準値を超えて検出された製品は MeOH が塗装剥離剤の 1 製品 (7.7%)、PCE が靴補修剤の 2 製品 (74%及び 49%) であった。いずれの製品も成分に MeOH 及び PCE の表示がされていた。大貫ら⁷⁾は 2001 年に室内空気汚染発生源の推定事例として靴補修剤からの PCE の発生を報告しており、PCE を含有する製品が販売・使用されていることが推測された。MeOH や PCE については、更なる実態調査の実施や、製品使用時におけるリスク評価の実施について検討する必要があると考えられた。

1,1-DCE、DCM、CLF、CYH、BEN、TOL、1,1,2-TCE 及び 1,4-DCB について、REACH 規制の規制基準の目安である 0.1%を超えて検出された製品は、DCM が合成ゴム系接着剤 1 製品、塗装及び塗料剥離剤の 3 製品 (5.8%、84%及び 82%)、CYH が合成ゴム系及び溶剤形接着剤の 2 製品 (17%及び 29%)、TOL が靴補修剤、溶剤形及び合成ゴム系接着剤の 3 製品 (0.13%、0.2%及び 30%) であった。芳香剤及び塗料 (屋内用) では 0.1%を超えて検出される製品は確認されなかった。DCM、CYH 及び TOL

については、更なる実態調査の実施や、製品使用時におけるリスク評価の実施について検討する必要があると考えられた。

C2. 玩具中 VOCs の実態調査

C-2-1. 分析方法の検討

EN 71-11:2005 に準じた方法で分析物の量として 10~1000 ng の ISTD 法及び絶対検量線法 (ESTD 法) を作成した (図 1)。*m*-及び *p*-XYL は使用したカラムでは分離して分析することが困難だったため、合計して検量線を作成した。DCM、HEX、BEN、TCE、TOL、EB、*m*、*p*-及び *o*-XYL は ESTD 法では直線性が低かったが、TOL- d_8 で補正した ISTD 法により相関係数 0.998 以上の直線性が得られた。しかし、CHO、1,3,5-TMB、NB 及び IP では ESTD 法及び TOL- d_8 で補正した ISTD 法において検量線の直線性は得られなかった。上記 4 物質については溶媒量による感度変化が顕著に見られ、特に CHO、NB 及び IP で、標準液の添加量が 25 μ L を超えると 5 回の測定値 (面積比) の相対標準偏差が 80% を超え再現性が得られなかった。以上の結果より、標準試料の作製では標準溶液の添加量を一定にし、CHO、1,3,5-TMB、NB 及び IP の補正に IP の重水素化体などの他の内部標準物質を検討する必要があると考えられた。また、EN 71-11:2005 の方法ではヘッドスペースオートサンプラーの加温温度が 90°C であることから、溶媒の MeOH が大量に気化し検出感度や装置に影響を及ぼしていると考えられた。

改良法として溶媒を沸点の高い乳酸エチルに変更し、標準試料の作製では標準

溶液の添加量を一定にし、NB 及び IP について IP の重水素化体での補正を行うことにより、DME、HEX、BEN、TCE、TOL、EB、XLN 及び 1,3,5-TMB は絶対量として 0.5~200 ng、CHO は 5~200 ng、NB 及び IP は 20~200 ng で相関係数 0.999 以上の良好な直線性を示した (図 2)。

C-2-2. 玩具中 VOCs の分析

23 製品を色及び素材ごとに分けた 96 試料について、EN 71-11:2005 に準じて 100 mg を採取し分析した (表 6)。NB はいずれの試料からも検出されなかった。BEN、TOL、EB、XLN、CHO 及び IP が検量線範囲の上限である 200 ng (2 μ g/g) を超えて検出された。

BEN は REACH 規制により玩具又は玩具の部品について 5 μ g/g の規制がかかっている。今回風船製作の化合物 (Cat. 4) の 2 製品 3 試料から 2 μ g/g を超える BEN を検出した。No. 19 の製品については推定濃度が 40 μ g/g と高くなっており、詳細な分析が必要であると考えられたが、本方法では試料の採取量を少なくすると再現性が取れなかったため、高濃度の試料における分析方法を更に検討する必要があると考えられた。

EN 71-11:2005 では BEN 以外の VOCs について、初めに本研究の分析方法であるスタティックヘッドスペース法による製品 1 g あたりの総排出量 (μ g/g) を測定し、高濃度検出された場合にサーマルデソープション法を用いて初期蒸発速度 (μ g/m³) を求め、EN 71-9:2005 に示された規格基準 (μ g/m³) と照合するとされている。EN 71-11:2005 にはスタティックヘ

ッドスペース法による製品 1 g あたりの総排出量 ($\mu\text{g/g}$) とサーマルデソープション法による玩具からの初期蒸発速度 ($\mu\text{g/m}^3$) の結果から算出された VOCs の排出限度値 ($\mu\text{g/g}$) が示されている (表 7)。この表では特定の製品における排出限度値を示しているが、表にある膨らませる玩具を Cat. 1、ヘルメットを Cat. 2、テントを Cat. 3 として検出された濃度を排出限度値と比較した。

Cat. 1 では BEN、EB、XLN、CHO 及び IP が検出された。CHO については分析した Cat. 1 (No. 1~6) 製品のすべての採取部位で排出限度値 ($0.25 \mu\text{g/g}$) を超えて検出された。IP については No. 5 (黄) を除くすべての製品の採取部位で検量線の上限度値である $2 \mu\text{g/g}$ を超え、推定濃度で排出限度値 ($5 \mu\text{g/g}$) を超えている採取部位も多かった。特に No. 1 及び 6 の IP については%オーダーで検出されている可能性が示された。

Cat. 2 では、DCM、HEX、BEN、TOL、EB、XLN、1,3,5-TMB、CHO 及び IP が検出された。CHO については Cat. 2 (No. 7~11) 製品のすべての採取部位で排出限度値 ($0.1 \mu\text{g/g}$) を超えて検出され、No. 8 及び 11 については%オーダーで検出されている可能性が示された。TOL については No. 7 (黒)、No. 8 (黒、白)、No. 9 (金) で排出限度値 ($0.1 \mu\text{g/g}$) を超え、EB では No. 7 (黒) 及び No. 8 (黒) で、XLN では No. 7 (黒)、No. 8 (黒、白)、No. 11 (赤、茶、緑) で、IP では No. 7 (黒、黒 (ゴム))、No. 9 (赤、金、黒)、No. 10、No. 11 (緑) で排出限度値 (各々 $0.5 \mu\text{g/g}$) を超えて検出された。

Cat. 3 では、DCM、BEN、TCE、TOL、XLN、CHO 及び IP が検出された。CHO については No. 12、13 及び 15 のすべての採取部位で排出限度値 ($0.5 \mu\text{g/g}$) を超えていた。

今後、今回測定した総排出量の分析結果を踏まえて初期蒸発速度 ($\mu\text{g/m}^3$) を実施する必要があると考えられた。また、表 3 には製品に表示されている主な材質について記したが、塩化ビニル樹脂において IP が高濃度検出する傾向がみられたことから、材質の分析と併せた多角的な分析が必要であると考えられた。

D. まとめ

芳香剤、接着剤、塗料、剥離剤中 VOCs の実態調査では、MeOH が塗装剥離剤の 1 製品 (7.7%)、PCE が靴補修剤の 2 製品 (74%及び49%) が家庭用品規制法のエアゾール製品に適用されている基準値を超えて検出された。REACH 規制の規制基準の目安である 0.1%を超えて検出された製品は、DCM が合成ゴム系接着剤 1 製品、塗装及び塗料剥離剤の 2 製品 (5.8%、84%及び 82%)、CYH が合成ゴム系及び溶剤形接着剤の 2 製品 (17%及び 29%)、TOL が靴補修剤、溶剤形及び合成ゴム系接着剤の 3 製品 (0.13%、0.2%及び 30%) であった。MeOH、PCE、DCM、CYH 及び TOL については、更なる実態調査の実施や、検出された製品の使用によるリスク評価の実施について検討する必要があると考えられた。

玩具中の VOCs の分析方法について、EN 71-11:2005 に準じて検量線を作成した結果、CHO、1,3,5-TMB、NB 及び IP では

ESTD 法及び TOL-d₈ で補正した ISTD 法において検量線の直線性は得られなかった。改良法として溶媒を沸点の高い乳酸エチルに変更し、標準試料の作製での標準溶液の添加量を一定にし、NB 及び IP について IP の重水素化体での補正を行うことにより、DME、HEX、BEN、TCE、TOL、EB、XLN 及び 1,3,5-TMB は絶対量として 0.5～200 ng、CHO は 5～200 ng、NB 及び IP は 20～200 ng で相関係数 0.999 以上の良好な直線性を示した。

改良した方法を用いて 23 製品 96 試料の分析を行った結果、BEN、TOL、EB、XLN、CHO 及び IP が検量線範囲の上限である 200 ng (2 µg/g) を超えて検出された。EB、XLN、CHO 及び IP では EN71-11 : 2005 で示されている各カテゴリーの排出限度値を超えて検出された製品があった。BEN では REACH 規制での玩具の基準 (5 µg/g) を超えていると推察される製品が 1 製品あった。TOL、EB、XLN、CHO 及び IP では EN71-11 : 2005 で示されている各カテゴリーの排出限度値を超えて検出された製品があった。BEN 以外の VOCs については EN71 の規格基準は玩具からの初期蒸発速度で示されているため、今回測定した総排出量の分析結果を踏まえて初期蒸発速度を測定する必要があると考えられた。

E. 研究発表

E.1 学会発表

- 菅谷 なえ子・田原 麻衣子・河上 強志: 家庭用品規制法における塩化ビニル試験法の検討-塩化ビニルモノマーを既知量添加したエアゾール試作

品を用いた検討-、第 61 回全国衛生化学技術 回全国衛生化学技術協議会 年会 (2024. 11)

F. 知的所有権の取得状況

- 特許取得
なし
- 実用新案登録
なし
- その他
なし

G. 引用文献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律、昭和四十八年法律第百十二号
- 2) REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC
- 3) British Standards Institution, BS EN71-9: 2005 +A1:2007, Safety of toys—Part 9: Organic chemical compounds—Requirements
- 4) 薬生薬審発 0404 第 1 号、令和 4 年 4 月 4 日、(別添) 家庭用品中の有害物

- 質試験法、
http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/katei/PDF/test_method_supl_rev_220404.pdf, Accessed Dec. 20, 2024.
- 5) 第十八改正日本薬局方、一般試験法、2.46 残留溶媒、p53、
<https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/000788359.pdf>, Accessed Dec. 20, 2024.
- 6) British Standards Institution, BS EN71-11: 2005, Safety of toys—Part 11: Organic chemical compounds—Methods of analysis
- 7) 大貫 文、斎藤 育江、瀬戸 博、上原 眞一、藤井 孝: 室内空気汚染発生源の推定事例－靴用補修剤からのテトラクロロエチレンの発生－、東京衛研年報、52、217-220、2001

表 1 消臭芳香剤、接着剤、塗料及び剥離剤のリスト

No.	品名	容量	成分
芳-1	芳香剤	70 mL	香料、溶剤
芳-2	Reed diffuser	140 mL	アルコール、香料、溶剤
芳-3	消臭・芳香剤	400 mL	アミノ酸系消臭剤、香料、界面活性剤（非イオン、陰イオン）
芳-4	消臭・芳香剤	6.3 mL	香料
芳-5	消臭・芳香剤	50 mL	香料、溶剤
芳-6	芳香・消臭剤	160 mL	香料、植物抽出物、界面活性剤、溶剤、エタノール、ゲル化剤、水
芳-7	芳香・消臭剤	210 mL	香料、植物抽出物、界面活性剤、溶剤、エタノール、水
芳-8	芳香・消臭剤	220 ml	消臭剤、界面活性剤（非イオン、陰イオン）
芳-9	芳香・消臭剤	80 ml	香料、溶剤
芳-10	Reed diffuser	200 mL	記載なし
接-1	靴底補修剤	50 g	溶剤：エチルシクロヘキサン 66%、メチルイソブチルケトン 34% 材質：合成ゴム
接-2	靴補修剤	100 g	未加硫炭化水素樹脂、合成ゴム、 <u>テトラクロロエチレン</u>
接-3	靴補修剤	100 g	未加硫炭化水素樹脂、合成ゴム、 <u>テトラクロロエチレン</u>
接-4	靴用接着剤	10 mL	シリル化ウレタン樹脂（100%）
接-5	溶剤形接着剤	100 g	クロロプレンゴム等（29%）、有機溶剤（71%、メチルシクロヘキサン、酢酸エチル、メチルエチルケトン）
接-6	合成ゴム系接着剤	25 mL	合成ゴム（16%、クロロプレンゴム）、合成樹脂（9%、フェノール樹脂）、有機溶剤（75%、 <u>トルエン</u> 、ヘキサン、 <u>シクロヘキサン</u> 、 <u>ジクロルメタン</u> ）
接-7	化学反応形接着剤	51 mL	変性シリコーン（96%）、その他成分（4%）
接-8	溶剤形接着剤	20 mL	スチレンブタジエンゴム（20%）、石油樹脂（25%）、有機溶剤（55%、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、 <u>シクロヘキサン</u> ）
塗-1	合成樹脂塗料（水性）	0.7 L	合成樹脂（アクリル）、顔料、防カビ剤、水
塗-2	合成樹脂塗料	200 mL	水、合成樹脂（アクリル）、顔料、ミルクカゼインペプチド
塗-3	合成樹脂塗料	0.2 L	合成樹脂（アクリル）、顔料、防カビ剤、水
塗-4	合成樹脂塗料	0.7 L	合成樹脂（アクリル・シリコン）、顔料、防カビ剤、水
塗-5	合成樹脂塗料	0.7 L	合成樹脂（アクリル）、顔料、水
塗-6	合成樹脂塗料	10 mL	合成樹脂（アクリル）、有機溶剤、顔料
塗-7	水溶性合成樹脂塗料	18 mL	合成樹脂（アクリル）、水、有機溶剤、パール
塗-8	水性アクリル樹脂塗料	18 mL	合成樹脂（アクリル）、水、有機溶剤、顔料
塗-9	合成樹脂塗料	10 mL	合成樹脂（アクリル）、有機溶剤、顔料
塗-10	合成樹脂塗料	10 mL	合成樹脂（アクリル）、有機溶剤、水、顔料、シリカ
塗-11	合成樹脂塗料	10 mL	合成樹脂（アルキド変性アクリル樹脂）、顔料、有機溶剤
剥-1	非塩素系塗料はがし剤	100 mL	有機溶剤、界面活性剤
剥-2	塗装剥離剤	400 mL	<u>ジクロロメタン</u> （83%）、 <u>メタノール</u> （5~10%）
剥-3	塗料剥離剤	250 mL	<u>塩素系有機溶剤</u> 、増粘剤等
剥-4	値札はがし	63 g	石油ナフサ、メチルシクロヘキサン、ヘキサン、揮発性有機溶剤
剥-5	らくがき落とし	70 mL	炭化水素系、第二石油類

表 2 1,1-DCE 等 9 物質の分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
加熱温度及び時間	30℃、30 分
注入方式	ループ法 (1 mL)
バルブブロック及びトランスファー温度	200℃、200℃
ガスクロマトグラフ質量分析計	
オーブン温度	35℃ (5 分) →5℃/分→170℃ →20℃/分→240℃ (5 分)
注入口温度及び注入法	200℃、スプリット (1 : 5)
キャリアガス	ヘリウム 2 mL/min (定流量モード)
イオン化法及びイオン化電圧	EI、70 eV
インターフェース及びイオン源温度	200℃、230℃
測定モード	SCAN (m/z 30–250)

表3 玩具のリスト

No.	EN71-9 カテゴリー	主な材質
1	Cat. 1 :	塩化ビニル樹脂
2	膨らませたときの表面積が	塩化ビニル樹脂
3	0.5 m2 以上となる膨らませ	塩化ビニル樹脂
4	る玩具	塩化ビニル樹脂
5		塩化ビニル樹脂
6		不明
7	Cat. 2 :	プラスチック
8	鼻又は口を覆って着用する	プラスチック
9	玩具	紙
10		不明
11		不明
12	Cat. 3 :	紙、ポリプロピレン
13	子供が入ることができる玩	紙、ポリプロピレン
14	具	ポリエステル
15		ポリエステル
16		ポリエステル
17	Cat. 4 :	酢酸ビニル、エタノール
18	風船製作の化合物	酢酸ビニル樹脂、エタノール、天然香料、酢酸エチル
19		酢酸ビニル、酢酸エチル、エタノール
20		酢酸ビニル樹脂、エタノール、酢酸エチル、食紅色素
21		酢酸ビニル、酢酸エチル、エタノール、食用色素、天然香料
22		酢酸ビニル樹脂、エタノール、酢酸エチル、食紅色素
23		アクリルゴム

表4 玩具中 VOCs の分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
加熱温度及び時間	90℃、45 分
注入方式	ループ法 (1 mL)
バルブブロック及びトランスファー温度	220℃、220℃
ガスクロマトグラフ質量分析計	
オープン温度	35℃ (5 分) →5℃/分→170℃→20℃/分→240℃ (5 分)
注入口温度及び注入法	235℃、スプリット (1 : 5)
キャリアガス	ヘリウム 2 mL/min (定流量モード)
イオン化法及びイオン化電圧	EI、70 eV
インターフェース及びイオン源温度	240℃、230℃
測定モード	SIM

表 5 芳香剤、接着剤、塗料及び剥離剤中の VOCs 測定結果

No.	MeOH ^{*1}	PCE ^{*1}	1,1-DCE ^{*2}	DCM ^{*2}	CLF ^{*2}	CYH ^{*2}	BEN ^{*2}	TOL ^{*2}	1,1,2-TCE ^{*2}	1,4-DCB ^{*2}
芳-1	- ^{*3}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-4	-	-	-	-	-	-	-	0.33 µg/g	-	-
芳-5	-	-	-	-	-	-	-	0.57 µg/g	-	-
芳-6	-	-	-	0.59 µg/g	-	-	-	-	-	-
芳-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-9	-	-	-	-	-	-	0.21 µg/g	-	-	-
芳-10	-	-	-	-	-	-	0.19 µg/g	-	-	-
接-1	-	-	-	4.0 µg/g	-	9.3 µg/g	-	16 µg/g	-	-
接-2	-	<u>74%</u>	0.38 µg/g	0.60 µg/g	2.1 µg/g	-	0.93 µg/g	<u>1300 µg/g (0.13%)</u>	16 µg/g	-
接-3	-	<u>49%</u>	0.25 µg/g	2.4 µg/g	1.7 µg/g	-	0.23 µg/g	450 µg/g	15 µg/g	-
接-4	4.1%	-	-	-	-	-	-	0.28 µg/g	-	-
接-5	-	-	-	32 µg/g	-	65 µg/g	0.20 µg/g	<u>2000 µg/g (0.20%)</u>	-	-
接-6	-	-	-	<u>58000 µg/g (5.8%)</u>	0.43 µg/g	<u>170000 µg/g (17%)</u>	17 µg/g	<u>300000 µg/g (30%)</u>	-	-
接-7	1.7%	-	-	-	-	-	0.62 µg/g	7.3 µg/g	-	0.36 µg/g
接-8	-	-	-	測定不能	-	<u>290000 µg/g (29%)</u>	-	13 µg/g	-	-
塗-1	-	-	-	-	-	-	-	1.4 µg/g	-	-
塗-2	-	-	-	0.49 µg/g	-	-	-	-	-	-
塗-3	-	-	-	-	-	1.5 µg/g	-	75 µg/g	-	-
塗-4	-	-	-	-	-	-	-	0.31 µg/g	-	-
塗-5	-	-	-	-	-	-	-	1.3 µg/g	-	-
塗-6	-	-	-	0.25 µg/g	-	2.8 µg/g	0.29 µg/g	30 µg/g	-	-

No.	MeOH ^{*1}	PCE ^{*1}	1,1-DCE ^{*2}	DCM ^{*2}	CLF ^{*2}	CYH ^{*2}	BEN ^{*2}	TOL ^{*2}	1,1,2-TCE ^{*2}	1,4-DCB ^{*2}
塗-7	-	-	-	-	-	-	-	400 µg/g	-	-
塗-8	-	-	-	-	-	-	-	16 µg/g	-	-
塗-9	-	-	-	0.28 µg/g	-	-	-	12 µg/g	-	-
塗-10	-	-	-	0.40 µg/g	-	-	-	5.5 µg/g	-	-
塗-11	-	-	-	1.0 µg/g	-	1.1 µg/g	48 µg/g	130 µg/g	-	-
剥-1	-	-	-	-	-	-	-	28 µg/g	-	-
剥-2	<u>7.7%</u>	-	71 µg/g	<u>840000 µg/g (84%)</u>	140 µg/g	-	-	5.2 µg/g	-	-
剥-3	-	-	3.4 µg/g	<u>820000 µg/g (82%)</u>	7.2 µg/g	-	-	-	-	-
剥-4	-	-	-	10 µg/g	-	87 µg/g	-	8.2 µg/g	-	-
剥-5	-	-	-	2.4 µg/g	-	-	-	2.1 µg/g	-	-

^{*1} 1 回の測定結果、^{*2} 2 回の測定結果の平均値、^{*3} 定量下限値未満

表 6 玩具中の VOCs 測定結果 (µg/g)

分類	検体 No.	採取部位	DCM	HEX	BEN	TCE	TOL	EB	XLN ^{*1}	1,3,5-TMB	NB	CHO	IP
Cat. 1	1	青	^{-*2}	-	-	-	0.0075	0.0051	0.027	-	-	>2 (130) ^{*3}	>2 (3300)
		淡青	-	-	-	-	0.0066	-	0.017	-	-	>2 (96)	>2 (4300)
		黄	-	-	-	-	0.0070	-	0.026	-	-	>2 (70)	>2 (4700)
		白	-	-	-	-	0.0064	-	0.018	-	-	>2 (120)	>2 (4600)
		透明	-	-	-	-	0.0071	-	0.029	-	-	>2 (140)	>2 (5500)
	2	青	-	-	-	-	0.0071	0.0052	0.0050	-	-	>2 (11)	>2 (89)
		赤	-	-	-	-	0.0070	-	0.0055	-	-	>2 (7.8)	>2 (27)
		淡グレー	-	-	-	-	0.0067	-	0.011	-	-	>2 (7.5)	>2 (13)
		オレンジ	-	-	-	-	0.0073	-	0.010	-	-	>2 (7.9)	>2 (25)
		黄	-	-	-	-	0.0068	-	-	-	-	>2 (6.5)	>2 (23)
		グレー	-	-	-	-	0.0071	-	-	-	-	>2 (7.6)	>2 (11)
		黒	-	-	-	-	0.0066	-	-	-	-	>2 (7.7)	>2 (12)
		白	-	-	-	-	0.0068	-	-	-	-	>2 (6.4)	>2 (22)
		淡緑	-	-	-	-	0.0067	-	0.0051	-	-	>2 (7.2)	>2 (10)
		透明	-	-	-	-	0.0070	-	0.0053	-	-	>2 (6.9)	>2 (56)
Cat. 2	3	緑	-	-	-	-	0.0066	-	0.014	-	-	>2 (9.2)	>2 (9.2)
		青	-	-	-	-	0.0064	-	-	-	-	>2 (62)	>2 (4.6)
		黄	-	-	-	-	0.0064	-	-	-	-	>2 (39)	>2 (8.9)
		透明	-	-	-	-	0.0069	-	-	-	-	>2 (130)	>2 (7.9)
		ピンク	-	-	-	-	0.0061	-	-	-	-	>2 (87)	>2 (6.2)
	4	緑	-	-	-	-	0.0064	-	-	-	-	>2 (17)	>2 (3.0)
		青	-	-	-	-	0.0060	-	-	-	-	>2 (7.4)	>2 (6.3)
		オレンジ	-	-	-	-	0.0062	-	-	-	-	>2 (5.5)	>2 (8.7)
		黄	-	-	-	-	0.0065	-	-	-	-	>2 (3.8)	>2 (6.2)
			-	-	-	-		-	-	-	-		

分類	検体 No.	採取部位	DCM	HEX	BEN	TCE	TOL	EB	XLN	1,3,5-TMB	NB	CHO	IP
Cat. 2	4	ピンク	-	-	-	-	0.0066	-	-	-	-	>2 (3.7)	>2 (3.8)
		緑	-	-	-	-	0.0070	-	-	-	-	>2 (9.8)	>2 (5.5)
	5	青	-	-	-	-	0.0061	-	-	-	-	1.3	>2 (6.0)
		赤	-	-	-	-	0.0060	-	-	-	-	1.2	>2 (3.7)
		オレンジ	-	-	-	-	0.0063	-	-	-	-	0.77	>2 (2.9)
		黄	-	-	-	-	0.0063	-	-	-	-	0.45	1.7
		白	-	-	0.0058	-	0.0059	-	-	-	-	1.2	>2 (7.0)
		緑	-	-	-	-	0.0062	-	-	-	-	0.62	>2 (2.1)
	6	青	-	-	-	-	0.0071	0.0080	0.035	-	-	>2 (110)	>2 (6300)
		黒	-	-	-	-	0.0071	0.012	0.060	-	-	>2 (81)	>2 (3300)
		白	-	-	-	-	0.0064	-	-	-	-	>2 (81)	>2 (7300)
		淡青	-	-	-	-	0.0059	-	0.012	-	-	>2 (130)	>2 (6200)
		緑	-	-	-	-	0.0063	-	0.007	-	-	>2 (26)	>2 (2600)
	7	赤茶	-	-	-	-	0.0076	0.016	0.031	-	-	1.2	>2 (2.3)
		淡茶	-	-	-	-	0.016	0.028	0.051	-	-	0.53	0.30
		黄	-	0.010	-	-	0.016	0.016	0.023	-	-	0.27	-
		黒	-	-	0.074	-	0.11	>2 (18)	>2 (3.7)	-	-	>2 (11)	0.97
		黒 (ゴム)	-	-	-	-	0.016	0.016	0.038	-	-	>2 (5.8)	>2 (8.7)
		茶	-	0.0058	-	-	0.017	0.027	0.050	-	-	0.44	0.20
		透明	-	-	-	-	0.036	0.011	0.090	-	-	0.15	-
	8	黒	0.0054	0.0084	0.010	-	0.44	0.57	>2 (22)	0.16	-	>2 (2200)	-
		白	0.013	0.016	0.016	-	0.15	0.14	0.54	-	-	>2 (6.3)	-
	9	赤	-	0.12	-	-	0.050	0.0076	0.018	0.015	-	>2 (5.3)	1.5
		金	-	0.012	0.17	-	0.13	0.021	0.11	0.48	-	>2 (8.1)	1.3
		黒	-	0.0079	-	-	0.055	0.0086	0.015	-	-	>2 (6.0)	1.9

分類	検体 No.	採取部位	DCM	HEX	BEN	TCE	TOL	EB	XLN	1,3,5-TMB	NB	CHO	IP
	10		-	-	-	-	0.0062	0.027	0.33	-	-	>2 (660)	>2 (2.2)
	11	赤	-	0.013	0.055	-	0.043	0.19	2.8	-	-	>2 (3300)	0.22
		黒	-	0.012	0.021	-	0.020	0.059	0.39	-	-	>2 (2400)	0.25
		茶	-	0.012	0.026	-	0.038	0.28	>2 (10)	0.035	-	>2 (3400)	0.31
		ベージュ	-	0.012	0.025	-	0.015	0.038	0.071	-	-	>2 (8.1)	-
		緑	-	0.014	0.023	-	0.035	0.10	1.1	0.013	-	>2 (5400)	0.55
Cat. 3	12	赤	-	-	-	-	-	-	0.0051	-	-	>2 (3.0)	0.32
		淡青	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>2 (2.6)	0.30
		淡黄	-	-	-	-	-	-	0.0055	-	-	>2 (5.2)	1.2
		黄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>2 (2.6)	0.35
		茶	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>2 (2.5)	0.38
	13		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	0.47
	14	青	-	-	-	0.015	0.039	0.026	0.055	-	-	0.15	-
		青緑	-	-	-	0.015	0.039	0.028	0.058	-	-	0.14	-
		グレー	-	-	-	0.015	0.038	0.026	0.055	-	-	0.14	-
		ピンク	0.0054	-	-	0.016	0.039	0.031	0.068	-	-	0.21	-
		ベージュ	-	-	-	0.016	0.038	0.030	0.067	-	-	0.30	0.39
		緑	-	-	-	0.016	0.037	0.029	0.058	-	-	0.15	-
	15	青	0.011	-	-	0.014	0.059	0.059	0.21	-	-	0.54	-
		赤	0.0093	-	-	0.014	0.054	0.058	0.20	-	-	0.55	-
		黄	0.010	-	-	0.015	0.062	0.062	0.22	-	-	0.57	-
		白	0.010	-	-	0.016	0.065	0.067	0.23	-	-	0.62	-
		ピンク	0.011	-	-	0.014	0.059	0.060	0.22	-	-	0.52	-
		緑	0.011	-	-	0.015	0.061	0.061	0.22	-	-	0.58	-
	16	青	0.021	-	-	0.014	0.044	0.033	0.077	-	-	0.33	-

分類	検体 No.	採取部位	DCM	HEX	BEN	TCE	TOL	EB	XLN*	1,3,5-TMB	NB	CHO	IP
Cat. 4	16	赤	0.022	-	0.017	0.012	0.040	0.026	0.065	-	-	0.25	-
		淡青	0.023	-	-	0.013	0.042	0.029	0.066	-	-	0.24	-
	17	樹脂 (赤)	0.65	0.48	<u>>2 (3.5)</u>	-	0.90	0.42	2.3	0.083	-	0.94	-
		樹脂 (黄)	0.26	0.10	<u>>2 (2.4)</u>	-	0.016	-	0.027	-	-	-	-
		樹脂 (緑)	0.18	0.20	1.1	-	0.33	0.090	0.98	0.040	-	-	-
		ストロー	0.0079	-	0.018	-	0.44	<u>>2 (89)</u>	<u>>2 (7.4)</u>	0.0054	-	1.1	-
	18	樹脂	-	0.072	0.091	-	0.31	0.31	0.26	0.032	-	-	-
		ストロー	0.010	-	0.058	-	1.4	<u>>2 (92)</u>	0.061	-	-	0.95	-
	19	樹脂	0.60	0.11	<u>>2 (40)</u>	-	<u>>2 (3.6)</u>	0.43	<u>>2 (4.4)</u>	0.073	-	-	-
		ストロー	0.012	-	0.058	-	<u>>2 (170)</u>	<u>>2 (51)</u>	<u>>2 (3.7)</u>	0.0061	-	0.39	-
	20	樹脂	-	0.031	0.20	-	0.99	0.031	0.030	0.060	-	32	-
		ストロー	-	0.0075	0.0080	-	0.25	<u>>2 (21)</u>	0.10	-	-	1.2	-
	21	樹脂	-	0.025	0.27	-	0.46	0.027	0.018	0.057	-	-	-
		ストロー	0.0052	0.0063	0.0075	-	0.23	<u>>2 (20)</u>	0.073	-	-	1.3	-
	22	樹脂	-	0.027	0.13	-	<u>>2 (2.4)</u>	0.043	0.060	0.060	-	-	-
		ストロー	0.0058	0.0084	0.0079	-	0.38	<u>>2 (23)</u>	0.10	-	-	1.1	-
	23	青	-	-	0.028	0.0059	0.0064	0.029	0.13	0.0088	-	<u>>2 (52)</u>	<u>>2 (5.6)</u>
		透明	-	-	0.074	0.0054	0.0075	0.073	0.15	0.0056	-	<u>>2 (120)</u>	1.8
		ピンク	-	-	0.14	0.0054	0.0065	0.026	0.069	0.015	-	<u>>2 (97)</u>	1.5
		緑	-	-	0.092	0.0050	0.0076	0.019	0.065	0.0081	-	<u>>2 (87)</u>	<u>>2 (2.4)</u>
		紫	-	-	0.065	0.0053	0.0061	0.045	0.17	0.013	-	<u>>2 (70)</u>	<u>>2 (9.2)</u>
		ストロー	-	0.0061	0.0064	-	0.0053	0.36	0.67	0.022	-	<u>>2 (7.3)</u>	-

定量下限値：NB 及び IP は 0.2 µg/g、CHO は 0.05 µg/g、その他の物質は 0.005 µg/g

*1 *m*-, *p*-及び *o*-XLN の合算値、*2 定量下限値未満、*3 検量線の上限超過（カッコ内は検量線からの推定濃度）

表 7 EN71－11:2005 に示された玩具からの排出限度値

化合物	排出限度値 (μg/g)		
	膨らませる玩具	ヘルメット	テント
BEN	－	－	－
TOL	1	0.1	2
EB	5	0.5	10
<i>m</i> -, <i>p</i> -XLN	5	0.5	10
<i>o</i> -XLN			
1,3,5-TMB	1	0.1	2
TCE	0.1	0.05	0.2
DCM	0.1	0.05	0.2
HEX	10	1	20
NB	0.2	0.2	0.2
CHO	0.25	0.1	0.5
IP	5	0.5	10

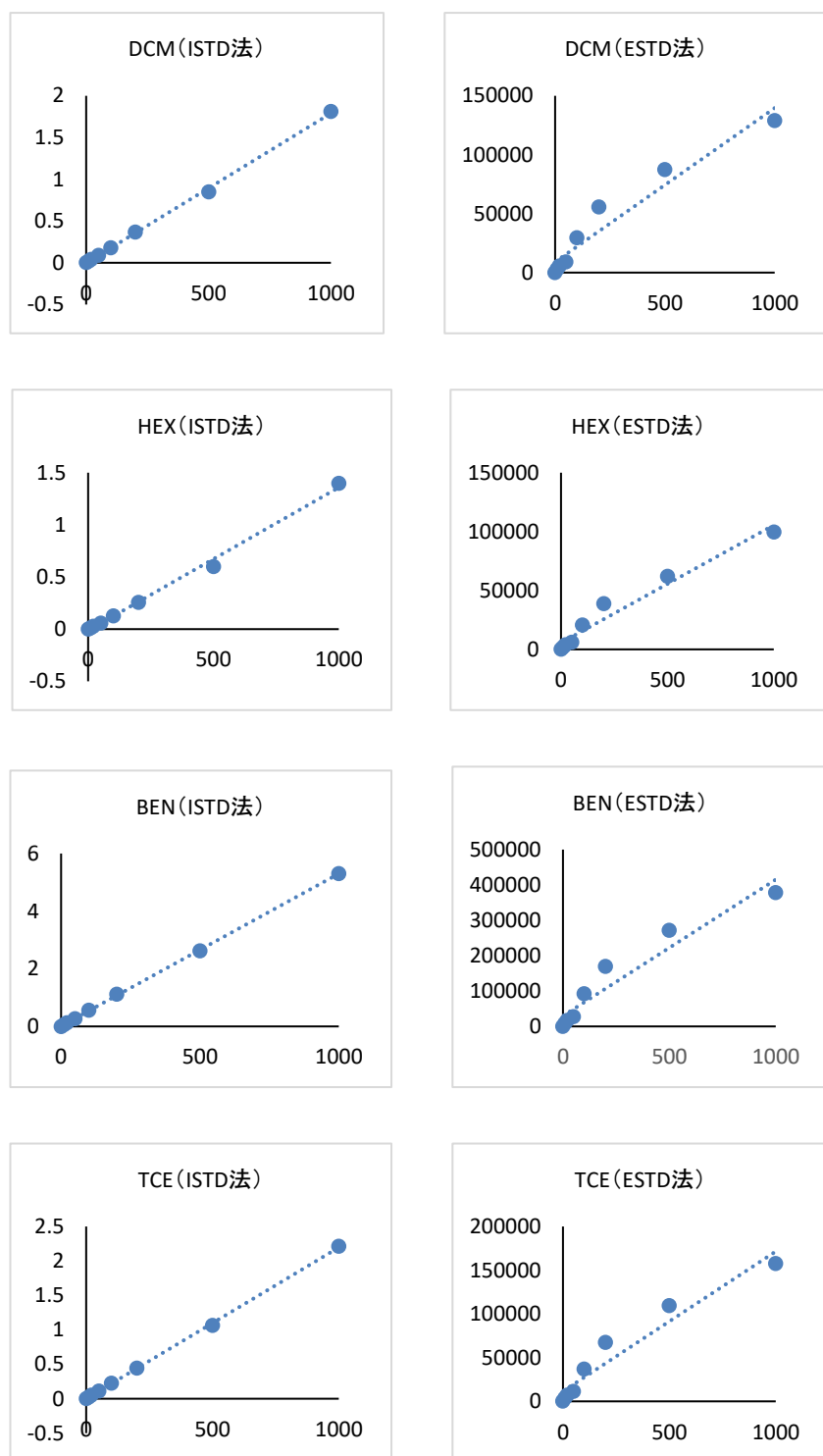


図1 EN71-11: 2005 の試験方法による玩具中 VOCs の検量線
 縦軸：面積比 (ISTD 法)、面積 (ESTD 法)
 横軸：分析物の量 (ng、ISTD 法及び ESTD 法)

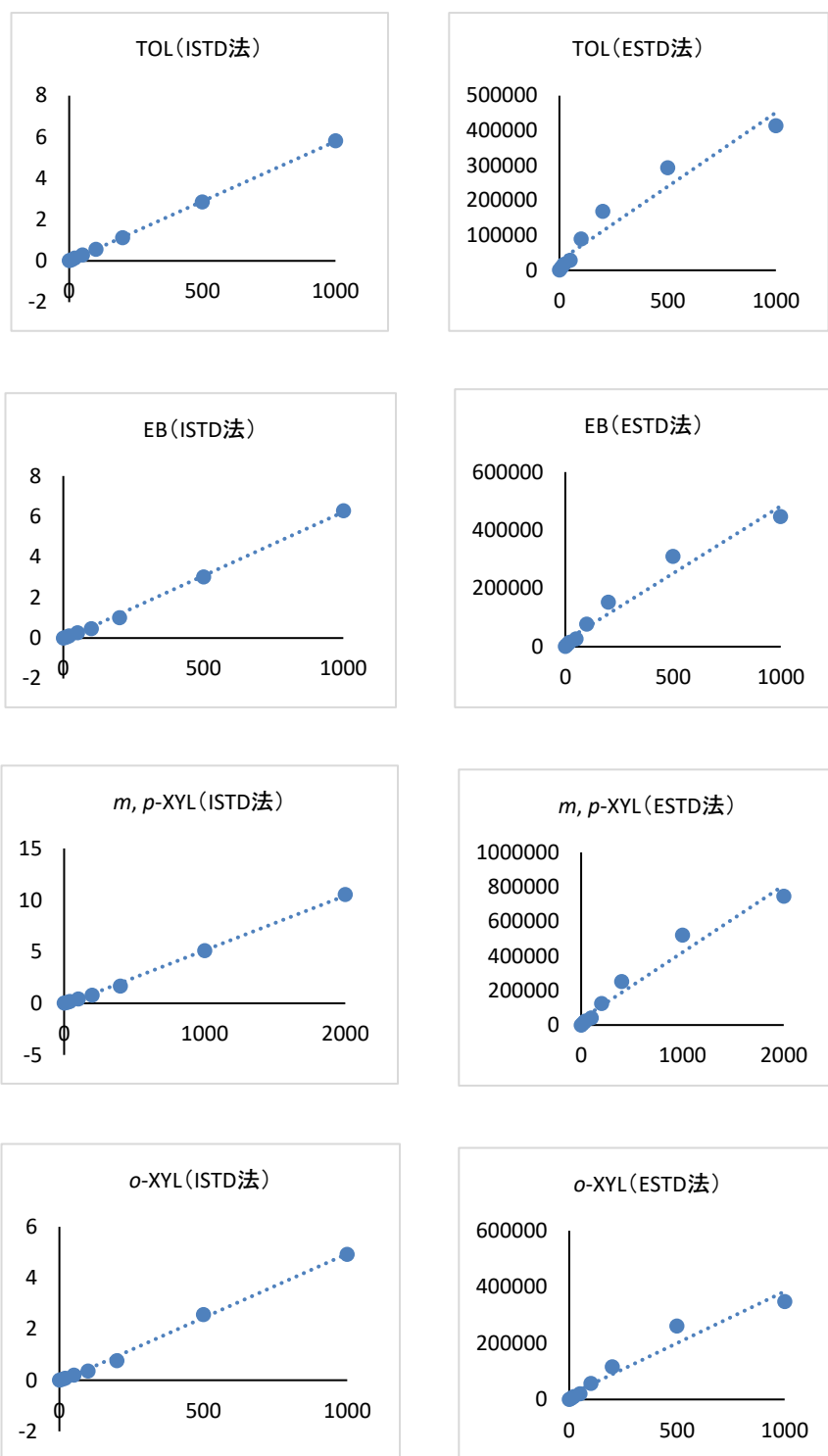


図1 EN71-11: 2005 の試験方法による玩具中 VOCs の検量線 (つづき)

縦軸：面積比 (ISTD 法)、面積 (ESTD 法)

横軸：分析物の量 (ng、ISTD 法及び ESTD 法)

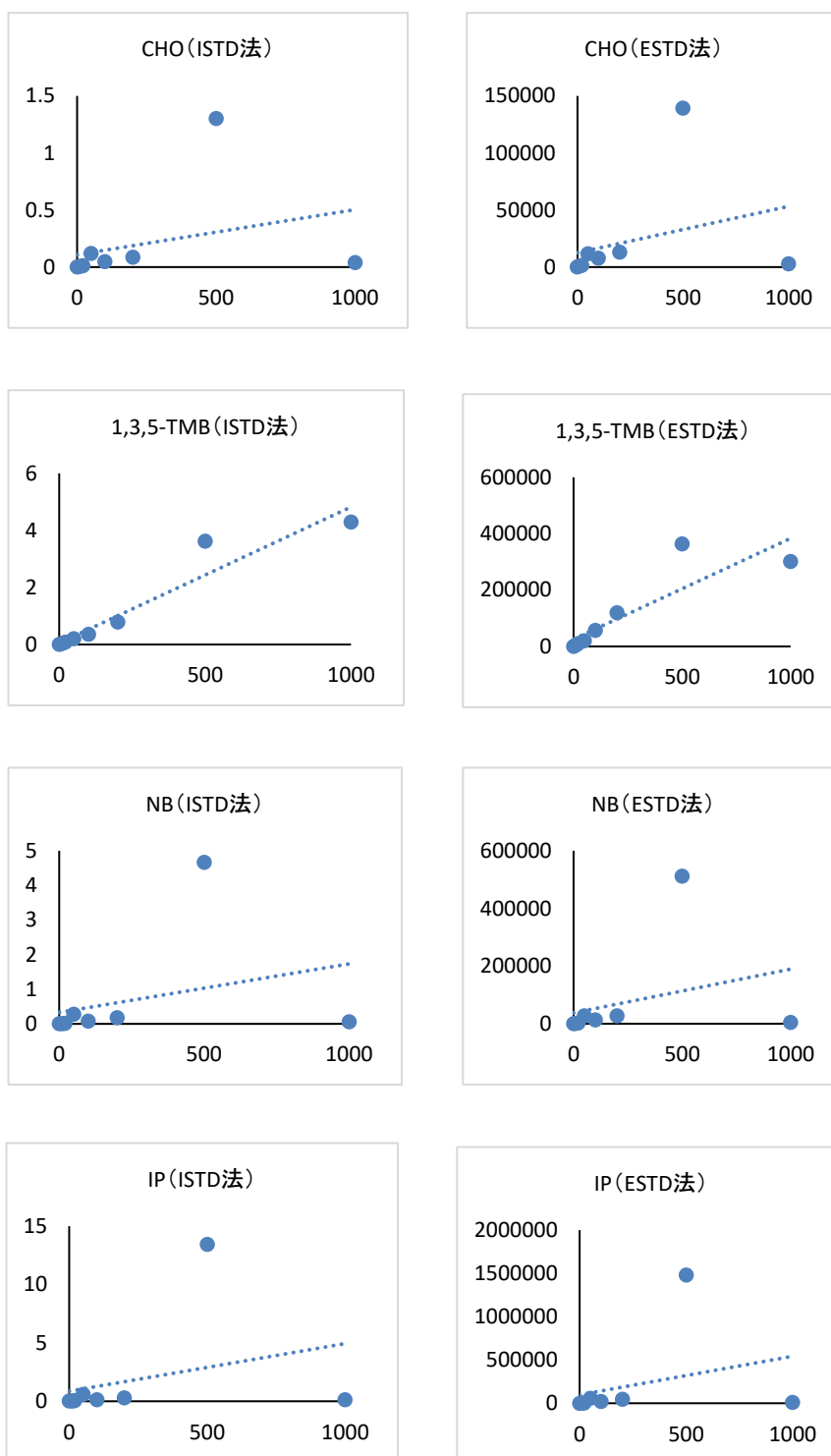


図1 EN71-11: 2005 の試験方法による玩具中 VOCs の検量線 (つづき)

縦軸：面積比 (ISTD 法)、面積 (ESTD 法)

横軸：分析物の量 (ng、ISTD 法及び ESTD 法)

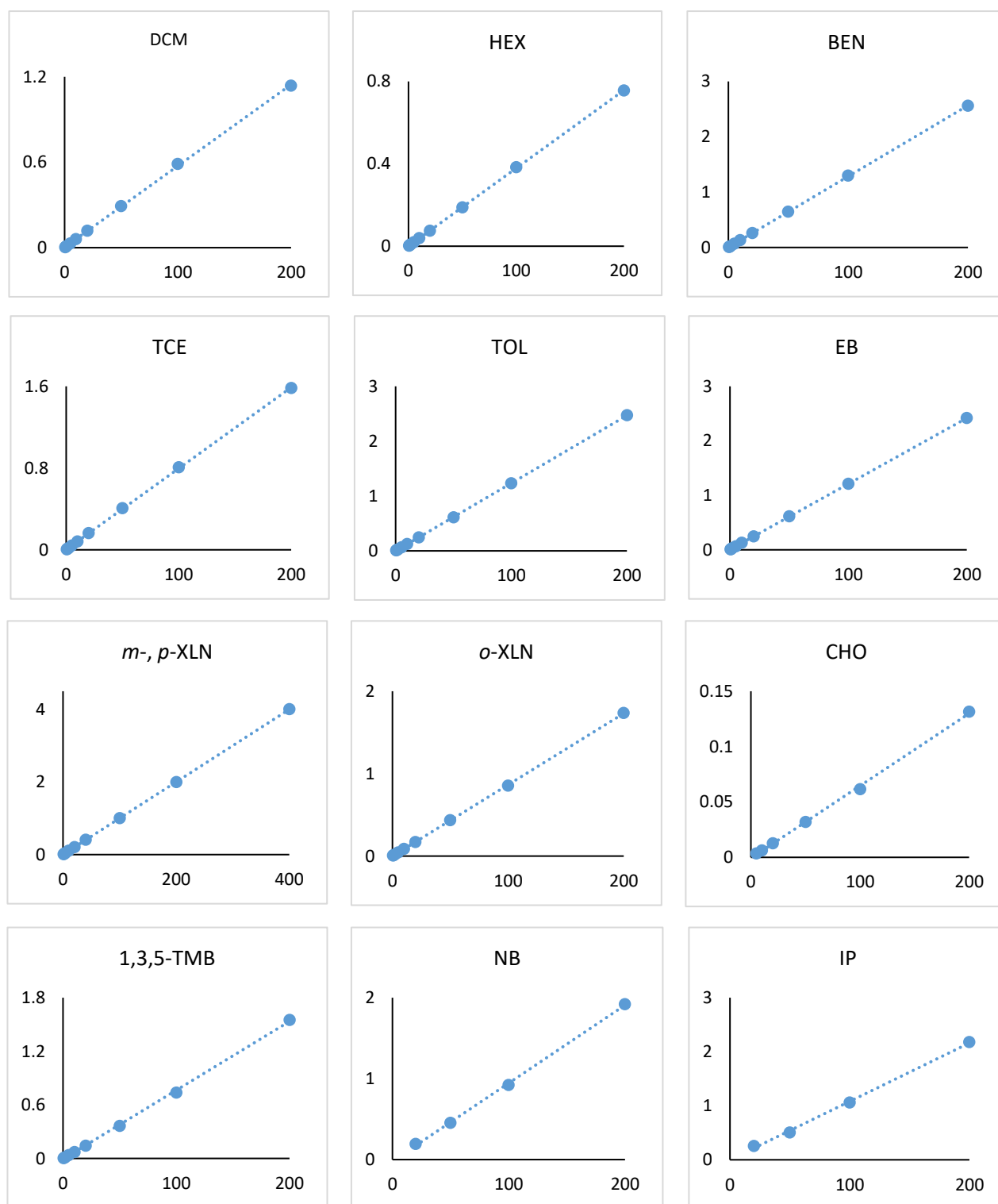


図2 改良法による玩具中 VOCs の検量線 (ISTD 法)

縦軸：面積比、横軸：分析物の量 (ng)