

### ＜その3＞ ポリ塩化ビニル製おもちゃの使用可塑剤調査（第3報）

研究協力者 阿部 裕  
研究協力者 山口 未来  
研究協力者 片岡 洋平  
研究代表者 六鹿 元雄

国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所

#### A. 研究目的

一般的に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。特に樹脂等に柔軟性を付与する可塑剤は添加量が多く、例えば軟質ポリ塩化ビニル（PVC）製品では、最大で 50 wt%程度添加されることがある<sup>1-7)</sup>。

可塑剤には様々な種類のものがあるが、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、2000 年頃まで世界中で PVC 製乳幼児用おもちゃ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>8-10)</sup>、さらにこれらの可塑剤が、唾液を介して乳幼児にばく露する可能性が指摘された<sup>11)</sup>。そのため、乳幼児用おもちゃや育児用品への PAEs の使用が世界的に制限されるようになり、我が国でも、食品衛生法において 2002 年に指定おもちゃに対して DEHP の使用が禁止され、さらに口に接触することを本質とするものについては DINP の使用も禁止された<sup>12)</sup>。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（当時、厚生大臣）の指定するおもちゃをいい、主に乳幼児を対象としたものを指

す。

その後、米国や欧州連合（EU）などにおいて、DEHP および DINP のみならず、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）を加えた 6 種の PAEs が規制対象となった。我が国でも 2010 年に規制対象が拡大され、指定おもちゃの可塑化された材料からなる部分には、DEHP、DBP および BBP を 0.1wt% を超えて含有してはならないとされた<sup>13)</sup>。さらに、乳幼児の口に接触することを本質とする部分であって可塑化された材料からなる部分には、DINP、DNOP および DIDP も 0.1wt% を超えて含有してはならないとされた。なお、0.1wt% の限度値が設定されているが、これは製造工程や試験中のコンタミネーションを考慮したものであり、PAEs の意図的な添加を容認したものではない。

また、2018 年 4 月には米国消費者製品安全委員会（Consumer Product Safety Commission, CPSC）が PAEs の規制を改正した。この改正で DNOP および DIDP が規制対象外となり、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-*n*-ヘキシル（DNHexP）およびフタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）の 4 種類が規制対象に追加された<sup>14)</sup>。

我々は 2009 年度および 2014 年度に、国内で流通する PVC 製おもちゃに使用され

る可塑剤の実態調査を行った（それぞれ、2009年度調査<sup>6)</sup>および2014年度調査<sup>7)</sup>とする）。

その結果、DEHPおよびDINPのみが規制されていた2009年度調査<sup>6)</sup>において、指定おもちゃ以外のおもちゃ（以下、「指定外おもちゃ」とする）の一部にPAEsが使用されていたが、指定おもちゃには使用されていないことが判明した。また、PAEsの代替としてテレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHTP) やシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソノニル (DINCH) などの可塑剤が使用されていることが明らかとなった。

6種のPAEsへ規制が拡大された後の2014年度調査<sup>7)</sup>の結果では、PVC製おもちゃに使用される可塑剤の種類は2009年度調査と比べ大きな違いはなかった。しかし、DEHTPの使用頻度が大幅に増加し、その他の可塑剤の使用頻度は減少していることが明らかとなった。また、可塑剤の使用量が全体的に減少傾向にあることが示唆された。

本研究ではこれまでの実態調査に続き、2019および2020年に購入した市販PVC製玩具に使用される可塑剤の含有量および検出率の調査（以下、2019年度調査とする）を行うとともに、2009年度調査<sup>6)</sup>および2014年度調査の結果<sup>7)</sup>と比較した。

なお本研究では、含有量と検出率を区別するためそれぞれwt%と%の単位で示した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

PVC製おもちゃ220検体を用いた。これらは2019および2020年に主に神奈川県内で購入した。その内訳は、軟質PVC製おもちゃが209検体（指定おもちゃ：146検体、指定外おもちゃ：63検体）、硬質PVC

製おもちゃが11検体（指定おもちゃ：9検体、指定外おもちゃ：2検体）であった。種類別では、人形62検体、風呂用玩具48検体、ボール37検体、空気注入玩具32検体、その他（パズル、縄跳び、水鉄砲、スプリング等）21検体、浮き輪14検体、お面6検体であった。

## 2. 試薬等

### 1) 試薬

アセトン：残留農薬・PCB分析用 シグマアルドリッチ社製

ヘキサン：残留農薬・PCB試験用 富士フイルム和光純薬（株）製

### 2) 標準品

本研究では、PAEs 10種類およびその他の可塑剤 11種類の合計 21種類を対象とした。これらの標準品の化学名、略号、CAS番号および純度をTable 1に示した。ただし、DINPにはCAS No.28553-12-0と68515-48-0の2種類があるが<sup>2),3),15)</sup>、本研究では主に流通しているCAS No.28553-12-0を用いた。

### 3) 標準原液および標準溶液

可塑剤標準原液：各可塑剤標準品をそれぞれ100 mgとり、アセトンを加えて各100 mLとした（各1,000 μg/mL）。

可塑剤混合標準溶液：各可塑剤標準原液を混合し、アセトンで0.05~50 μg/mLに希釈した。

## 3. 装置

GC-MS (7890A GC System, 5975C inert XL MSD with Triple-Axis Detector (Agilent Technologies社製)

恒温器：小型高温チャンバー、ST-120 (エスペック株式会社製)

Table 1 List of plasticizers used in this study

Chemical name	Abbreviation or Product name	CAS No.	Purity (%)	Supplier* <sup>1</sup>	Retention time (min)	Quantitative ion ( <i>m/z</i> )	Qualifying ion ( <i>m/z</i> )	Quantification limit* <sup>2</sup> ( $\mu\text{g/mL}$ )
PAEs* <sup>3</sup>								
<i>Diisobutyl phthalate</i>	DIBP	84-69-5	> 99	Wako	7.2	149	223	0.05
<i>Di-n-butyl phthalate</i>	DBP	84-74-2	> 99.5	Wako	7.7	149	223, 205	0.05
<i>Di-n-pentyl phthalate</i>	DNPenP	131-18-0	> 98	Wako	8.6	149	237	0.05
<i>Di-n-hexyl phthalate</i>	DNHexP	84-75-3	> 98	Wako	9.5	149	251	0.05
<i>Benzyl butyl phthalate</i>	BBP	85-68-7	> 99	Wako	9.6	149	91, 206	0.05
<i>Dicyclohexyl phthalate</i>	DCHP	84-61-7	> 99	Wako	10.3	149	167, 249	0.05
<i>Di(2-ethylhexyl) phthalate</i>	DEHP	117-81-7	> 99.5	Wako	10.3	149	167, 279	0.05
<i>Di-n-octyl phthalate</i>	DNOP	117-84-0	> 99	Wako	11.0	149	279	0.05
<i>Diisononyl phthalate</i>	DINP	28553-12-0	> 98	Wako	10.8-12.0	293	149	0.5
<i>Disodecyl phthalate</i>	DIDP	26761-40-0	> 98	Wako	10.8-12.8	307	149	1
Other plasticizers								
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TMPPD	6846-50-0	> 97	TCl	5.7	71	111, 159	0.05
Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	> 97	TCl	8.7	241	185	0.05
Tributyl citrate	TBC	77-94-1	> 98	TCl	8.8	185	259, 129	0.05
<i>o</i> -Acetyl tributyl citrate	ATBC	77-90-7	> 90	TCl	9.0	185	259, 129	0.05
Diacetyl lauroyl glycerol	DALG	-	Not indicated	TCl	9.2, 10.0, 10.8	159	183, 98	0.05
Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	> 98	Wako	9.6	129	241, 259	0.05
Diphenyl 2-ethylhexyl phosphate	DPEHF	1241-94-7	> 90	TCl	9.8	251	94, 362	0.1
Diisononyl adipate	DINA	33703-08-1	Not indicated	Wako	10.3-11.0	129	255	0.05
Diisononyl 1,2-cyclohexane dicarboxylate	DINCH	166412-73-8	Not indicated	BASF	10.6-11.6	155	299	0.05
Bis(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	> 98	ACROS	11.0	261	112, 279	0.05
Tris(2-ethylhexyl) trimellitate	TEHTM	3319-31-1	> 95	TCl	14.5	305	193, 323	0.05

\*<sup>1</sup> Wako: FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, TCl: Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., BASF: BASF Japan Ltd., ACROS: Acros Organics B.V.B.A.\*<sup>2</sup> Quantification limit of standard solution\*<sup>3</sup> Underline: regulated in Japan; italic: regulated in the USA (CPSC)

#### 4. GC-MS 測定条件

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

カラム温度：100°C→20°C/min→320°C (10 min)

注入口温度：250°C

トランスファーライン温度：280°C

キャリアーガス：ヘリウム 1.0 mL/min (定流量)

注入量：1.0 μL

注入モード：スプリットレス

イオン化電圧：70 eV

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) モードを用いた。本条件における各可塑剤の定量イオンおよび確認イオンは保持時間とともに Table 1 に示した。

#### 5. 試験溶液の調製

前報<sup>6),7)</sup>に準じた。すなわち、細切した試料 0.25 g を精秤して 50 mL 容ガラス遠沈管にとり、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°C の恒温器内で一晩静置した。冷後ろ紙 (No. 5C、125 もしくは 185 mm) を用いてろ過し、アセトンで遠沈管および漏斗を洗い、得られたろ液および洗液を 25 mL 容メスフラスコに合わせ、アセトンを加えて定容したものを同定用試験溶液とした。さらにこの液をとり、アセトンで 10~1000 倍に適宜希釈したものを定量用試験溶液とした。

#### 6. 可塑剤の同定および定量

##### 1) 同定

同定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マスマスペクトルを国立医薬品食品衛生研究所が所有する可塑剤データベース (約 60 種類の可塑剤のマ

スマスペクトルが登録されている：未公開) と比較した。マスマスペクトルが一致した場合、該当する可塑剤標準原液を適宜希釈してスキャンモードで測定し、マスマスペクトルおよび保持時間を比較して同定した。

##### 2) 定量下限値の設定

0.05~50 μg/mL の可塑剤混合標準溶液を GC-MS の SIM モードにより測定し、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。DPEHF、DINP および DIDP 以外の可塑剤では 0.05 μg/mL 以上で良好な直線性を示した。一方 DPEHF では 0.1 μg/mL 以上、DINP では 0.5 μg/mL 以上、DIDP では 1 μg/mL 以上で良好な直線性を示した。また、いずれも最低濃度におけるシグナル/ノイズ比 (S/N) は 10 以上であったことから、本研究ではこの濃度を標準溶液における各可塑剤の定量下限値とした。

以上の結果をふまえ、DINP および DIDP 以外の可塑剤については、定量用試験溶液 (10 倍希釈) 中の各可塑剤のピーク面積値が、標準溶液の定量下限値におけるピーク面積値より小さかった場合、全て定量下限値未満とした。また DINP および DIDP については、同定用試験溶液中のピーク面積値が標準溶液の定量下限値におけるピーク面積値より小さかった場合、全て定量下限値未満とした。なお、このときの定量下限値は試料中の含有量に換算すると、DPEHF および DIDP 以外の可塑剤は 0.005wt%、DPEHF および DIDP は 0.01wt% となる。ただし、PVC 中の可塑剤の定量は抽出された塩ビオリゴマーや共存可塑剤の影響を受けることから、試料中の定量下限値は少し余裕をみて一律 0.05wt% とした。なお、この定量下限値は前報<sup>7)</sup>と同じである。

### 3) 定量

定量用試験溶液を 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 ( $\mu\text{g/mL}$ ) を求めた。検量線は定量用試験溶液中の各可塑剤濃度に合わせ、直線性が得られ、かつ定量に最適な範囲のものを用いた。得られた定量用試験溶液中の可塑剤濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) から試料中の含有量 (wt%) を求めた。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 可塑剤の同定

全 220 検体の試料中の可塑剤を同定した結果、PAEs では DIBP、DBP、DINP および DEHP が確認された。

その他の可塑剤では DEHTP、TMPD、DINCH、ATBC、TBC、DBS、DINA、DPEHF、DEHA、TEHTM および DALG の

11 種が同定された。これらはいずれも過去に報告のある可塑剤であった。

一方 5 検体から、11.02、11.18 および 11.33 分にほぼ共通のマスペクトルを有する 3 本の未知ピーク群が同時に検出された (Fig. 1 および Fig. 2)。DIDP のマスペクトルと類似していたがピーク形状が全く異なっており DIDP ではなかった。NIST データベースに含まれる化合物のうち、フタル酸ジ(1-メチルノニル)との一致率が 85%以上と高かった (Fig. 3)。したがってこれら 3 本のピークは、フタル酸ジ(1-メチルノニル)およびその類似体由来すると推定された。しかし、標準品が入手出来なかったため同定には至らなかった。そこで本研究においては、これらのピークは 1 つの未知化合物群 (Unknown) として検出率のみ求めた。

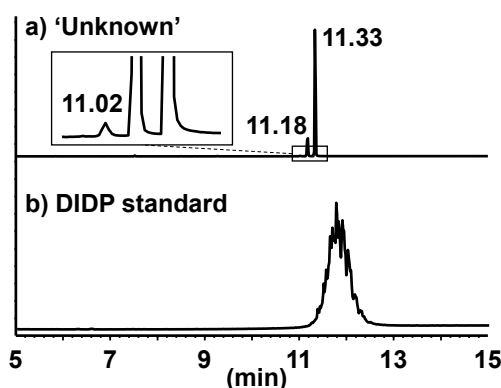


Fig. 1. Total ion chromatograms of a) 'Unknown' and b) DIDP standard  
a) Chromatogram of the test solution obtained from the float sample.  
b) DIDP standard at the concentration of 100  $\mu\text{g/mL}$ .

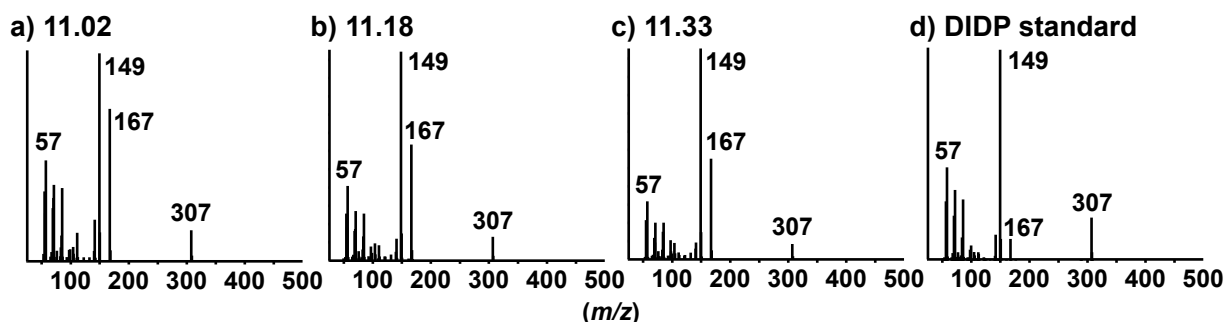


Fig. 2. Mass spectra of a)~c) 'Unknown' and d) DIDP standard  
a)~c): Mass spectra of the 'Unknown' at the retention time of 11.02, 11.18, and 11.33, respectively.  
d): Mass spectrum of DIDP standard

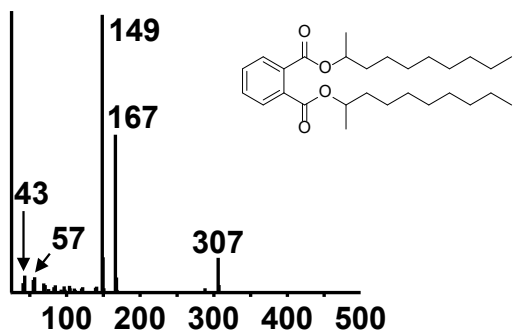


Fig. 3. Mass spectrum and structure of di(1-methylnonyl) phthalate  
Mass spectrum is from the NIST 11 Mass Spectral Library.

以上の結果から、定量対象とする PAEs は検出された 4 種 (DIBP、DBP、DINP および DEHP) に、日本または米国で規制対象となっている 6 種 (BBP、DNOP、DIDP、DNPenP、DNHexP および DCHP) を加えた計 10 種とした。またその他の可塑剤は同定された 11 種 (DEHTP、TMPD、DINCH、ATBC、TBC、DBS、DINA、DPOF、DEHA、TOTM および DALG) とした。

## 2. 軟質 PVC 製おもちゃの可塑剤

### 1) 指定おもちゃにおける比較

軟質 PVC 製の指定おもちゃ 146 検体における可塑剤の検出率および含有量をこれまでの調査とともに Table 2 に示した。ただし、2009 年度調査以外の各可塑剤の定量下限値は 0.05wt% だが、2009 年度調査ではそれよりも低い定量下限値であったことから、定量下限値は 0.05wt% として再計算した値を用いた。

#### ① PAEs

国内で規制対象の 6 種のフタル酸エステルは本研究においても検出されなかった。一方 DIBP が検出率 4.2% で検出し、平均含有量 22.2wt%、最大含有量 35.4wt% であった。2009 年調査では不検出、2014 年調査では検出率 0.3%、平均含有量が 0.12wt%

でありほとんど検出されていなかったことから、ここ数年の間に一部の試料において主可塑剤 (1 検体中の含有量が最も多い可塑剤) として使用されるようになったと推測された。

なお、米国 CPSC で新たに規制対象となった DNPenP、DNHexP および DCHP については、いずれも定量下限値未満であった。

#### ② その他の可塑剤

フタル酸エステル以外の可塑剤では DEHTP が最も高い検出率 (71.2%) であった。平均含有量 (15.0wt%) も高い値であった。DEHTP は 2009 年度以降徐々に検出率が高くなっており、現在では指定おもちゃにおける主要な可塑剤となっていると考えられた。

続いて検出率が高かったのは TMPD で 66.4% であった。最大含有量は 14.3wt% であったが平均含有量は 2.3wt% であった。これは 2009 年調査と同様の傾向であり、主可塑剤として使用されることもあるが、ほとんどが補助的または製造工程での混入によるものと考えられた。

DINCH は 34.2% の製品から検出された。含有量 (平均含有量 : 14.9wt%、最大含有量 : 47.4wt%) も高い値であり、過去の調査結果と同様に主可塑剤として引き続き使用されていた。

ATBC は 28.8% の製品から検出された。含有量も高く主可塑剤として使用されているが、検出率、含有量ともに過去の調査結果に比べ減少傾向にあった。

TBC は 13.7% の製品から検出され、2014 年度調査から大幅に増加した。検出率は ATBC の半分程度であったが、含有量はいずれも ATBC よりも高い数値であった。

DBS は含有量が 0.1wt% 未満であったことから、いずれも製造工程で混入したものと推定された。

DINA は検出率、含有量ともに減少傾向

Table 2 Detection ratio and content levels of plasticizers in designated toys in this and previous studies

Plasticizer	This study (n=146)				Year 2014 (n=259) <sup>*1</sup>				Year 2009 (n=46) <sup>*2</sup>			
	Detection ratio (%)	Content (wt%)			Detection ratio (%)	Content (wt%)			Detection ratio (%)	Content (wt%)		
		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum
PAEs												
DIBP	4.2	22.2	35.4	2.3	0.3	0.12	0.12	0.12	0	ND	ND	ND
DBP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
BBP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DEHP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DNOP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DINP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DIDP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DNP <sub>ent</sub>	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—
DNH <sub>ex</sub> P	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—
DCHP	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—
Other plasticizers												
DEHTP	71.2	15.0	29.1	0.09	60.3	11.9	40.3	0.07	37.0	19.6	39.1	0.68
TMPD	66.4	2.3	14.3	0.06	24.1	3.7	19.0	0.06	67.4	3.9	22.6	0.05
DINCH	34.2	14.9	47.4	0.05	28.5	10.0	39.8	0.27	28.3	19.5	48.9	1.4
ATBC	28.8	6.4	24.7	0.05	40.0	9.2	29.0	0.05	45.7	16.0	34.7	0.21
TBC	13.7	21.2	45.3	0.07	2.0	3.3	13.5	0.3	28.3	2.0	11.1	0.05
DBS	7.5	0.07	0.09	0.06	10.8	0.06	0.16	0.05	6.5	0.07	0.07	0.06
DINA	6.8	0.92	7.1	0.06	21.7	7.5	18.4	0.11	21.7	11.2	15.5	0.52
DEHA	2.7	0.14	0.17	0.11	1.4	9.1	13.4	0.1	4.3	5.2	10.3	0.13
TEHTM	2.7	0.1	0.1	0.05	0.3	0.2	0.2	0.2	10.9	15.2	29.3	0.05
DPEHF	2.1	4.7	9.7	0.51	—	—	—	—	0	ND	ND	ND
Unknown	2.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DALG	0.7	23.5	23.5	23.5	—	—	—	—	2.2	47.7	47.7	47.7
ASP <sup>*3</sup>	—	—	—	—	2.7	50.3	60.8	37.1	—	—	—	—
DPGDB <sup>*4</sup>	—	—	—	—	2.0	3.4	7.5	0.07	4.3	0.61	1.1	0.12

The underline shows the six PAEs regulated in Japan.

—: Not determined, ND: Not detected (Under the limit of quantification (0.05 wt%)).

<sup>\*1</sup> Recalculated from the results of previous study (2014) by Abe *et al.* <sup>5)</sup>

<sup>\*2</sup> Recalculated from the results of previous study (2009) by Abe *et al.* <sup>4)</sup>

<sup>\*3</sup> ASP: alkylsulfonic acid phenyl ester

<sup>\*4</sup> DPGDB: dipropylene glycol dibenzoate

にあった。

DEHA は、検出率が継続的に 3%未満と低いうえ、含有量も全て 0.2wt%未満であったことから、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と考えられた。

TEHTMは2014年度よりも検出率が増加したが、含有量は 0.1wt%以下と低い値であり、2009年度以降は主可塑剤として使用されることはほとんどなくなっていると考えられた。

DPEHFは3検体から検出し、そのうち1検体から約 10wt%とこれまでの調査で最も高い含有量であった。

DALGは1検体だけ検出し、主可塑剤として使用されていた。2009年度と同様であった。

Unknownは3検体から検出した。2検体では他に可塑剤は検出されなかったため主可塑剤として使用されていると推定された。1検体では小さなピークとして検出されたことから、原料や製造工程での混入の可能性が推定された。

一方、過去に検出された alkylsulfonic acid phenyl ester (ASP)および dipropylene glycol dibenzoate (DPGDB) は本研究では検出されなかった。

このように、PAEs 以外の可塑剤としては DEHTP が主に使用されており、DINCH や ATBC も引き続き使用されていた。一方、ATBCがTBCへ切り替わっている可能性、アジピン酸エステル系の可塑剤の使用頻度の減少、および PAEs の一種と推定される新たな可塑剤が使用されている可能性が明らかとなった。

## 2) 指定外おもちゃにおける比較

軟質 PVC 製の指定外おもちゃ 63 検体における可塑剤の検出率および含有量をこれまでの調査とともに Table 3 に示した。た

だし指定おもちゃと同様に定量下限値は 0.05wt%として再計算した。

### ① PAEs

PAEs はこれまでの調査と同じ DBP, DINP, DIBP および DEHP が検出された。DBP, DINP および DIBP は検出率、含有量ともに 2014 年度と同程度~わずかに増加したが、DEHP はわずか 1 検体からのみ検出され、大幅に使用頻度が減少した。

また、指定おもちゃと同様に米国 CPSC で規制対象となっている DNPenP, DNHexP および DCHP は確認されなかった。

### ②その他の可塑剤

PAEs 以外の可塑剤では指定おもちゃと同様に DEHTP が最も高い検出率 (88.9%) で検出された。平均含有量 (16.7wt%) も高い値であった。DEHTP は 2009 年度以降徐々に検出率が高くなっており、指定おもちゃと同様に主要な可塑剤となっていることが示唆された。

続いて TMPD が 12.7%の製品から検出された。最大含有量が 5.7wt%であったことから、主可塑剤としてではなく、補助的な役割で使用されることがあったと考えられた。これは 2014 年度調査と同様の傾向であった。

次に DPEHF が 7.9%の製品から検出されたが、含有量が低く主可塑剤として使用されたのではなく混入等によるものと推定された。

続いて TBC が 6.3%の製品から検出された。検出率、含有量ともに 2014 年度と同様であった。

ATBC は 4.8%の製品から検出された。約 15 ポイントも検出率が低下し、また最大含有量も大幅に減少していた。

DINCH は 4.8%の製品から検出された。指定おもちゃに比べると検出率、含有量ともに低いため、引き続き、指定外おもちゃではあまり使用されないことが確認された。



Table 3 Detection ratio and content levels of plasticizers in not-designated toys in this and previous studies

Plasticizer	Detection ratio (%)	This study (n=63)			Year 2014 (n=199) <sup>*1</sup>			Year 2009 (n=51) <sup>*2</sup>				
		Content (wt%)			Content (wt%)			Content (wt%)				
		Average	Maximum	Minimum	Average	Maximum	Minimum	Average	Maximum	Minimum		
PAEs												
<u>DBP</u>	6.3	12.6	24.3	0.08	2.8	17.6	38.3	0.10	12.7	7.5	26.3	0.05
<u>DINP</u>	4.8	7.4	11.3	0.4	2.8	4.8	5.4	4.1	25.5	9.8	31.8	0.19
<u>DIBP</u>	3.2	23.5	34.6	12.3	3.8	14.4	34.1	0.05	12.7	11.5	21.6	0.12
<u>DEHP</u>	1.6	21.0	21.0	21.0	15.5	6.8	17.8	0.05	41.8	12.8	27.0	0.08
<u>BBP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
<u>DNOP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
<u>DIDP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
<u>DNP enP</u>	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—
<u>DNHexp</u>	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—
<u>DCHP</u>	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—
Other plasticizers												
<u>DEHTP</u>	88.9	16.7	28.2	0.12	73.7	14.6	41.3	0.06	40.0	21.3	51.2	0.07
<u>TMPD</u>	12.7	1.2	5.7	0.12	5.2	1.9	8.3	0.05	14.5	0.19	0.32	0.10
<u>DPEHF</u>	7.9	0.07	0.08	0.05	—	—	—	—	7.3	0.06	0.05	0.07
<u>TBC</u>	6.3	28.7	40.3	7.3	4.7	25.3	32.7	3.4	14.5	11.8	46.7	0.16
<u>ATBC</u>	4.8	3.8	6.1	0.12	21.6	7.7	29.2	0.11	16.4	21.2	50.5	0.07
<u>DINCH</u>	4.8	2.8	8.4	0.05	8.0	10.0	23.4	0.05	7.3	22.4	32.3	1.4
Unknown	3.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<u>DEHA</u>	1.6	0.6	0.6	0.6	5.2	5.8	21.5	0.05	9.1	9.9	25.6	0.07
<u>TEHTM</u>	1.6	0.07	0.07	0.07	1.9	1.9	3.8	0.09	1.8	0.09	0.09	0.09
<u>DINA</u>	0	ND	ND	ND	1.4	1.6	1.7	1.5	5.5	4.4	7.0	3.1
<u>DPGDB<sup>*3</sup></u>	—	—	—	—	0.9	0.10	0.11	0.08	1.8	0.06	0.06	0.06
<u>DBS</u>	0	ND	ND	ND	0.9	0.10	0.12	0.07	0	ND	ND	ND
<u>DALG</u>	—	—	—	—	—	—	—	—	1.8	0.41	0.41	0.41

The underline shows the six PAEs regulated in Japan.

—: Not determined, ND: Not detected (Under the limit of quantification (0.05 wt%)).

<sup>\*1</sup> Recalculated from the results of previous study (2014) by Abe *et al.* <sup>5)</sup>

<sup>\*2</sup> Recalculated from the results of previous study (2009) by Abe *et al.* <sup>4)</sup>

<sup>\*3</sup> DPGDB: dipropylene glycol dibenzoate

Unknownが2検体から検出したが、他の可塑剤は検出されなかったため主可塑剤として使用されていると推定された。

DEHA および TEHTM は含有量が低く主可塑剤として使用はされたのではなく DPEHF と同様混入等によるものと推定された。

一方、過去に検出された DINA、DPGDB、DBS および DALG は本研究では検出されなかった。

以上のように、指定外おもちゃにおいても DEHTP が主に使用されており、ATBC から TBC への切り替えの可能性、アジピン酸エステル系可塑剤の使用減、PAEs の一種と推定される新しい可塑剤の使用が確認された。

### 3. 硬質 PVC 製おもちゃの可塑剤

硬質 PVC 製おもちゃの可塑剤調査の結果を 2009 年度調査<sup>6)</sup>および 2014 年度調査

7)の結果とともに Table 4 にまとめた。

硬質 PVC 製おもちゃは 11 検体あり、そのうち指定おもちゃはお面等 9 検体、指定外おもちゃはスプリング等 2 検体であった。検出された可塑剤は DEHTP、ATBC および TBC であった。一方、1 検体あたりの合計含有量は <ND (全ての可塑剤が 0.05wt% 未満)~1.5wt% であり、ほとんどが 1wt% 未満であった。

検体数が少ないため単純な比較はできないが、2009 年度調査<sup>6)</sup>および 2014 年度調査<sup>7)</sup>で検出された PAEs は検出されなかった。一方 2009 年度調査<sup>6)</sup>および 2014 年度調査<sup>7)</sup>の 1 検体あたりの合計含有量は <ND ~3.5wt% であり、ほとんどが 1wt% 未満であったため大きく変わっていないことが明らかとなった。

なお、2014 年度調査において 3.5wt% と硬質 PVC 製おもちゃの中で高い含有量だった試料はリングであった。

Table 4 Detection number and total content levels of plasticizers in hard PVC toys

	Designated toy			Non-designated toy		
	Sample number	Total contents (wt%)	Detected plasticizer	Sample number	Total contents (wt%)	Detected plasticizer
This study	9	ND - 0.5	DEHTP, ATBC	2	1.2, 1.5	DEHTP, TBC
Year 2014 <sup>*1</sup>	16	ND - 3.5	DEHTP, DINCH, DIBP	10	ND - 2.5	DEHP, DBP, ATBC
Year 2009 <sup>*2</sup>	0	-	-	4	ND - 1.4	DEHP, DPGDB

ND: Not detected (All plasticizers were under the limit of quantification (0.05 wt%)).

<sup>\*1</sup> Recalculated from the results of previous study (2014) by Abe *et al.*<sup>5)</sup>

<sup>\*2</sup> Recalculated from the results of previous study (2009) by Abe *et al.*<sup>4)</sup>

#### 4. 検体あたりの含有量の比較

軟質 PVC 製おもちゃを対象に 1 検体あたりの合計含有量を比較した。ただし、Unknown が主可塑剤として使用されていた 4 検体の結果は除外した。

合計含有量の平均値は 2009 年度調査では 29.4wt%、2014 年度調査では 19.2wt%であったが、今回の調査では 22.3wt%であった。1 検体あたりの含有量が「~5wt%未満」、「5~10wt%」、「10~15wt%」など、それぞれ 5%毎の区分に分け、各区分に含まれる試料の割合を Fig. 4 にまとめ比較した。合計含有量が 25wt%未満だった試料は 2009 年度では全体の約 37%であったが、2014 年度は全体の約 85%、今回の調査では全体の約 73%であった。このように、平均含有量は 2014 年度に比べ約 3 ポイント上昇したが、全体的にみると 10 年前に比べ低いレベル (25wt%未満) で使用されていると考えられた。

#### 5. 使用可塑剤の表示と実態の比較

全試料のおよそ 1/3 にあたる 73 検体に使用可塑剤に関する表示があった。そこで、

「食品衛生法・ST (Safety toy) 基準適合」(食品衛生法や ST 基準に対応した可塑剤を使用しているという表示があったもの)、「非フタル酸エステル使用」(フタル酸エステル以外を使用しているという表示があったもの) および「ATBC-PVC」(ATBC を使用しているという表示があったもの) の 3 種類に分け、それぞれの主可塑剤の種類と検出数・検出率を Table 5 にまとめた。なお、ST 基準とは一般社団法人日本玩具協会の自主基準のことであり、可塑剤に関する基準は食品衛生法の規格基準と同じである。

表示の内容として最も多かったのは「食品衛生法・ST 基準適合」で 45 検体に表示があった。これらの検体で主可塑剤として使用されていたのは DEHTP、TBC、DINCH、Unknown、ATBC および TMPD であった。また、DBP が指定外おもちゃ 1 検体から検出されたが主可塑剤として使用されたものではないうえ、含有量は 0.08wt%であったことから、製造工程での混入等と推測された。このように表示に不備はないと考えられた。

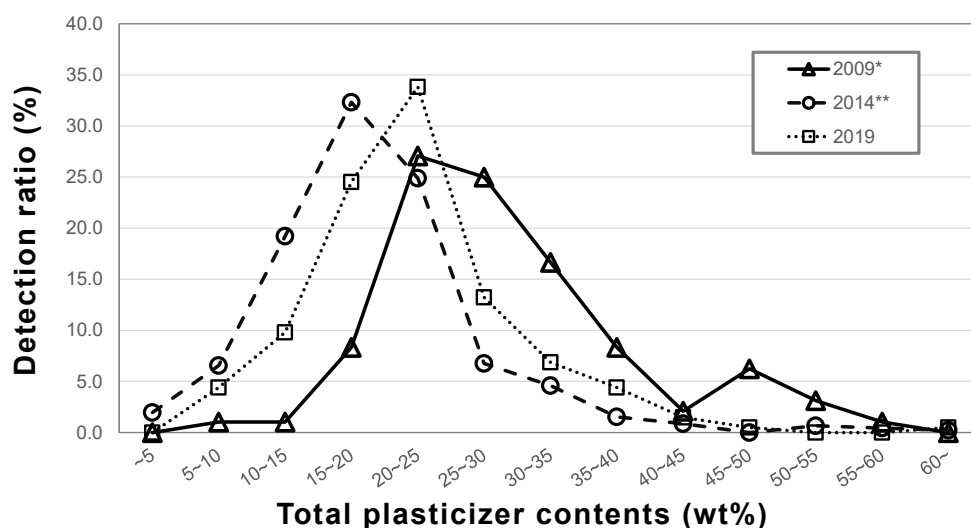


Fig. 4. Comparison of total plasticizer contents with respect to the results of this study, 2009 and 2014  
\*Recalculated from the results of 20094).  
\*\*The results of 20145).

Table 5 Labeling and main plasticizers

Labeling	Main plasticizer <sup>*1</sup>			Six PAEs
	Type	No. <sup>*2</sup>	Ratio <sup>*3</sup>	No. <sup>*2</sup>
Confirm to FSA or ST <sup>*4</sup> (45 samples)	DEHTP	31	68.9	1
	TBC	6	13.3	(DBP: 0.08wt%)
	DINCH	4	8.9	
	Unknown	2	4.4	
	ATBC	1	2.2	
	TMPD	1	2.2	
Non-phthalate plasticizers are used (22 samples)	DEHTP	20	90.9	0
	TBC	1	4.5	
	DIBP	1	4.5	
ATBC-PVC (6 samples)	DEHTP	4	66.7	0
	ATBC	2	33.3	

<sup>\*1</sup> Main plasticizer: plasticizer contained at the highest amount

<sup>\*2</sup> No.: number of detection

<sup>\*3</sup> Ratio: detection ratio (%)

<sup>\*4</sup> FSA: Food Sanitation Act, ST: Safety toy standard

次に表示として多かったのは「非フタル酸エステル使用」で 22 検体あった。これらには DEHTP, TBC および DIBP が主可塑剤として使用されていた。DIBP は規制対象ではないが PAEs であることから、本検体の表示は不適切であった。一方 DIBP が検出された検体以外では PAEs 以外の可塑剤が使用されており、表示は適切であった。

「ATBC-PVC」と表示があったのは 6 検体あった。このうち 2 検体では ATBC が主可塑剤として使用されており、表示は適切であった。一方、4 検体では DEHTP が主可塑剤として使用されていたが、ATBC はいずれも定量下限未満であり ATBC の使用は確認できなかった。したがってこれらの表示は不適切であった。

#### D. 結論

2009 年度調査および 2014 年度調査に引き続き、2019 年および 2020 年に購入した市販 PVC 製おもちゃ 220 検体に使用される可塑剤を調査し、これまでの結果と比較

した。

使用された可塑剤の種類に大きな変化はなかったが、DEHTP が主要な可塑剤として使用されており、その他の可塑剤は使用頻度が減少していた。これは 2014 年度調査時の結果と同様であった。一方、ATBC から TBC への切り替え、アジピン酸エステル系可塑剤の使用の減少および PAEs の一種と推定された新しい可塑剤の使用も確認された。また、1 検体あたりの使用量も 2009 年度調査に比べ低いレベルで推移していることが示唆された。一方、「ATBC-TBC」と記載されている一部の製品では ATBC が使用されていない場合があった。これは 2014 年度調査においても同様のことが確認されており、使用可塑剤の切り替えを行った際に表示内容の修正を怠ったことなどが原因と推定された。

#### E. 参考文献

- 1) 河村葉子, 互井千恵子, 前原玉枝, 山田 隆: ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビ

- ニリデン製品中の残存添加剤, 食品衛生学雑誌, 40, 274-284 (1999)
- 2) 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)
- 3) 河村葉子, 六鹿元雄, 和久井千世子, 棚元憲一: ポリ塩化ビニル中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジイソノニル試験法, 日本食品化学学会誌, 9, 101-106 (2002)
- 4) Biedermann-Brem S, Biedermann M, Pfenninger S, Bauer M, Altko W, Karl R, Hauri U, Droz C, Grob K.: Plasticizers in PVC Toys and Childcare Products: What Succeeds the Phthalates? Market Survey 2007, *Chromatographia*, 68, 227-234 (2008)
- 5) Kawakami T, Isama K, Matsuoka A.: 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)
- 6) 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)
- 7) 阿部 裕, 木嶋麻乃, 山口未来, 伊藤裕才, 六鹿元雄, 穂山 浩, 佐藤恭子: ポリ塩化ビニル製おもちゃに使用される可塑剤の実態の変化, 食品衛生学雑誌, 60, 37-44 (2019)
- 8) Arcadi FA, Costa C, Imperatore C, Marchese A, Rapisarda A, Salemi M, Trimarch GR, Costa G.: Oral toxicity of bis(2-ethylhexyl) phthalate during pregnancy and suckling in the long-event rat, *Food and Chemical Toxicology*, 36, 963-970 (1998)
- 9) Waterman SJ, Ambroso JL, Keller LH, Trimmer GW, Nikiforov AI, Harris SB.: Developmental toxicity of di-isodecyl and di-isononyl phthalates in rats, *Reproductive Toxicology*, 13, 131-136 (1999)
- 10) Nagao T, Ohta R, Marumo H, Shindo T, Yoshimura S, Ono H.: Effect of butyl benzyl phthalate in Sprague-Dawley rats after gavage administration: a two-generation reproductive study, *Reproductive Toxicology*, 14, 513-532 (2000)
- 11) 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)
- 12) 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
- 13) 厚生労働省告示 “食品, 添加物等の規格基準の一部を改正する件” 平成 22 年 9 月 6 日 第 336 号
- 14) Code of Federal Regulations, Title 16 Chapter II, Subchapter, PART 1307 - PROHIBITION OF CHILDREN'S TOYS AND CHILD CARE ARTICLES CONTAINING SPECIFIED PHTHALATES (effect on April 25, 2018)
- 15) 河村葉子, 互井千恵子, 前原玉枝, 山田 隆: ポリ塩化ビニル中の添加剤の一斉分析法, 食品衛生学雑誌, 40, 189-197 (1999)