

＜その５＞ ポリ塩化ビニル製おもちゃの使用可塑剤調査（第４報）

研究協力者 藤原 恒司
研究協力者 山口 未来
研究協力者 近藤 翠
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

ポリ塩化ビニル（PVC）は塩化ビニルの重合反応によって得られる高分子有機化合物であり、おもちゃをはじめとする種々製品に利用されている。PVCは、添加する可塑剤の量を調整することで柔らかさや弾力を自由に調整することができ、可塑剤の添加量が少なく硬い硬質PVC、可塑剤の添加量が多く柔らかい軟質PVCに分けられる。軟質PVCは、その柔らかさから子供用おもちゃの材質として頻用されている。

PVCに使用される主な可塑剤は時代に伴って変化しており、1990年代頃まではフタル酸エステル類（PAEs）が主に使用されてきた。しかし、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）といった一部のPAEsがラットを用いた実験により生殖毒性や発生毒性のような毒性を示すことが指摘され¹⁻³⁾、乳幼児を対象としたおもちゃに対するPAEsの使用が世界的に制限されることとなった。現在の我が国においては指定おもちゃ（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及び内閣総理大臣の指定するおもちゃ）に対してフタル酸ジブチル（DBP）、DEHP、フタル酸ベンジルブチル（BBP）の使用が禁止され、乳幼児の口に接触することを本質とする部分の可塑化された材料からなる部分に対してフタル酸ジイソデシル（DIDP）、DINP、フタル酸ジオクチル（DNOP）の使用が禁止されている^{4,5)}。また、現在の米国においてはDBP、DEHP、

BBP、DINP、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）及びフタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）の8種のPAEsが使用禁止となっており⁶⁾、欧州連合（EU）においてはDBP、DEHP、BBP及びDIBPの使用が禁止され、子供が口に入れる可能性がある玩具や育児用品に対してDIDP、DINP及びDNOPの使用も禁止されている^{7,8)}。

これまで我々は国内で流通するPVC製おもちゃに使用された可塑剤の調査を実施しており⁹⁻¹¹⁾、2009年度の調査⁹⁾においては指定おもちゃにはPAEsが検出されなかったものの、指定おもちゃ以外のおもちゃの一部にPAEsが使用されていたことを明らかにするとともに、PAEsの代替可塑剤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）などの非フタル酸系の可塑剤が使用されていることを確認した。2014年度の調査¹⁰⁾においては検出された可塑剤の種類は2009年度の調査と比べて殆ど変化がなかったが、DEHTPの使用頻度が大幅に増加していることを明らかにした。2019年度の調査¹¹⁾においては、DEHTPの使用頻度がさらに増加し、DEHTPが主要な可塑剤となっていることを明らかにした。さらに、我が国のPVC製おもちゃ中の可塑剤含有量は減少傾向にあることを明らかにした。また、アセチルクエン酸トリブチル（ATBC）からクエン酸トリブチル（TBC）への切り替え

が進んでいること、アジピン酸エステル系可塑剤の使用頻度が減少していることを確認するとともに、2019年度の調査¹¹⁾で検出された構造未知の可塑剤について構造解析を行い、フタル酸ジ(2-プロピルヘプチル)(DPHP)であることを明らかにした¹²⁾。

本研究ではこれまでの調査⁹⁻¹¹⁾に引き続き、2024年に市場より収集したPVC製おもちゃ中の可塑剤の種類と使用率及び含有量の調査を行うとともに、これまでの調査結果との比較を行った。

B. 研究方法

1. 試料

PVC 製おもちゃ：2024 年に茨城県内で購入した計 128 試料を調査対象とし、各試料内で異なる性状の部位が存在する場合は別検体として扱った。

検体の材質別内訳

軟質 PVC 製おもちゃ：164 検体（うち指定おもちゃ：73 検体、指定外おもちゃ：91 検体）、硬質 PVC 製おもちゃ：10 検体（うち指定おもちゃ：3 検体、指定外おもちゃ：7 検体）

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

本研究で使用した PAEs 10 種類及びその他の可塑剤 10 種類の合計 20 種類の化学名、略号、CAS 番号及び純度を Table 1 に示した。使用した可塑剤のうち、DINP は主に流通している CAS No.28553-12-0 を使用した^{3,13,14)}。

3) 標準原液及び標準溶液

標準原液：標準品 20 mg にアセトンを加えて 20 mL とした（各 1,000 µg/mL）。

混合標準溶液：各標準原液を混合し、アセトンを加えて、各濃度が 0.05–50 µg/mL となるように希釈した。

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 (エスベック株式会社製)

4. GC-MS 測定条件

カラム：DB-5MS (20 m × 0.18 mm i.d., 膜厚 0.36 µm, Agilent Technologies 社製)

カラム温度：100°C → 25°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

キャリアガス：H₂ 0.9 mL/min (定流量)

注入量：1.0 µL

注入モード：スプリット (5:1)

イオン化電圧：70 eV

測定モード：同定は SCAN モード (*m/z* 40–800)、定量は 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及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^{10,11)}に準じた。すなわち、細切した検体 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 mm) を用いてろ過し、5 mL 程度のアセトンで遠沈管及

び漏斗を洗い、ろ液及び洗液を合わせ、アセトンで25 mLに定容したものを同定用試験溶液とした。さらにこの液の一部をとり、アセトンで10–1000倍に希釈したものを定量用試験溶液とした。

6. 可塑剤の同定及び定量

1) 同定

同定用試験溶液をSCANモードで測定し、検出されたピークのマス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スペクトルが登録されている：未公開）と比較した。マススペクトルが一致した場合は、該当する標準原液を用い、マススペクトル及び保持時間が一致することを確認した。

2) 定量下限値の設定

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。DINP及びDIDP以外の8種のPAEs、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジソブチレート（TMPD）、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）（DEHA）及び二安息香酸ジプロピレングリコール（DPGDB）では0.05 µg/mL以上で良好な直線性を示した。一方ATBC及びDPHPでは0.2 µg/mL以上、クエン酸トリイソブチル（TIBC）、TBC、アジピン酸ジイソノニル（DINA）及びDINCHでは0.5 µg/mL以上、DINP、DIDP及びDEHTP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。

なお、このときの定量下限値を検体中の含有量（wt%）に換算すると、DINP、DIDP及びDEHTPが0.01wt%、TIBC、

TBC、DINA及びDINCHが0.005wt%、ATBC及びDPHPが0.002wt%、それ以外は0.0005wt%となるが、得られた定量値が低濃度の場合は、試験溶液中に共存する塩化ビニルオリゴマーや他の可塑剤の影響を受ける可能性があることから、検体中の定量下限値は一律0.05wt%とした^{10,11)}。

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（µg/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（µg/mL）から検体中の含有量（wt%）を求めた。

C. 研究結果及び考察

1. 可塑剤の同定

全174検体から得られた同定用試験溶液について可塑剤を同定した結果、PAEsではDIBP、DBP、DEHP及びDINPが検出された。その他の可塑剤ではTMPD、TBC、ATBC、DEHA、DPGDB、DINA、DPHP、DINCH及びDHETPの9種が検出された。これらはいずれも過去に検出事例がある可塑剤であった。

一方、Fig. 1及び2に示したように、3検体から6.2分に未知のピークが検出された。その保持時間またはマススペクトルは、アジピン酸ジブチル（DNBA）、TBC及びATBCと類似していたことから、C4アルキル基を有するクエン酸系可塑剤であると推定された。そこで、この未知物質を分離精製し、NMRによる構造解析を行った。その結果、この未知物質はTIBCと同定した。さらに、市販のTIBCの標準品を入手し、Fig. 3及び4に示したように、クロマ

トグラム、マススペクトル、¹H-及び ¹³C-NMR スペクトルが一致することを確認した。また、Fig. 1 及び 2 に示したように、TIBC の他にも 2 検体から未知のピークが 6.5 分及び 8.2-8.5 分に検出されたが、いずれもピークが小さく、同定には至らなかった。

以上の結果から、検出された可塑剤 14 種（DIBP、DBP、DEHP、DINP、TMPD、TIBC、TBC、ATBC、DEHA、DPGDB、DINA、DPHP、DINCH 及び DEHTP）を対象として検体中の含有量を定量した。

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 73 検体における可塑剤の使用率及び含有量をこれまでの調査とともに Table 2 に示した。

① PAEs

国内で規制対象の 6 種の PAEs はこれまでの調査で不検出であったが、今回の調査では、DEHP が 1 検体から検出され、その含有量は 0.12wt% であった。一方、2014 年度と 2019 年度の調査で検出された DIBP は今回の調査でも検出されたものの、その含有量は定量下限値未満であった。同様に、DBP 及び DINP についても検出されたものの、その含有量は定量下限値未満であった。また、米国消費者製品安全委員会（CPSC）で規制対象となっている DNPenP、DNHexP 及び DCHP については不検出であった。

② PAEs 以外の可塑剤

フタル酸エステル以外の可塑剤では DEHTP が最も多く検出され、その使用率は 95.9% であった。その最大含有量は 51wt% であり、平均含有量も 17wt% と高値であった。DEHTP は調査開始から徐々に使用率が増加しており、2019 年度の調査結果と同様に、殆どの指定おもちゃにお

いて最も含有量が多い可塑剤（主可塑剤）であった。

続いて使用率が高かった可塑剤は、前回同様に TMPD であった。TMPD は使用率が 41.1%、最大含有量が 19wt%、平均含有量が 1.7wt% であった。最大含有量に比べて平均含有量が少ない傾向であったのは以前の調査結果と同じであり、主可塑剤として使用されることもあるが、多くの検体では補助的に使用されたか、製造工程で混入したと考えられた。

TBC は使用率が 21.9%、最大含有量が 34wt%、平均含有量が 10wt% であった。2019 年度の調査結果と比べて使用率は高くなったが、平均含有量は減少していたことから、主可塑剤としての使用頻度は減少していると考えられた。

ATBC は使用率が 21.9%、最大含有量が 31wt%、平均含有量が 3.2wt% であった。過去の調査結果と比較すると使用率及び平均含有量は減少傾向であった。一方で、最大含有量が高いことから、一部の検体では継続して主可塑剤として使用されていると考えられた。

DINCH は使用率が 16.4%、最大含有量が 39wt%、平均含有量が 16wt% であった。過去の調査結果と比べると使用率は減少していたが、引き続き主可塑剤として使用されているものが多いと考えられた。

DINA は使用率が 9.6%、最大含有量が 13wt%、平均含有量が 3.6wt% であった。2019 年度の調査結果と比べて使用率、最大含有量及び平均含有量がやや増加したが、2009 年度及び 2014 年度の調査結果と比べると大きく減少していることから、一部の検体でのみ継続して使用されていると考えられた。

DEHA は使用率が 5.5%、最大含有量が 12wt%、平均含有量が 5.9wt% であった。2019 年度の調査では使用率、最大含有量

及び平均含有量が大きく減少していたが、今回の結果は2009年度及び2014年度の調査結果とほぼ同程度であった。このことから、DEHAは一部の検体でのみ主可塑剤として使用されており、2019年度の調査ではそのような検体が調査対象に含まれていなかったことが原因と推察された。そのため、使用頻度及び使用量は調査開始時から大きく変化していないと考えられた。

DPGDBは使用率が2.7%、最大含有量が6.9wt%、平均含有量が6.5wt%であった。2019年度の調査では検出されなかったが、今回は2検体から検出し、その含有量はいずれの検体においても6wt%程度であり、2014年度の調査結果と同程度であった。

DPHPは使用率が1.4%、含有量が5.5%であった。2019年度の調査では未知可塑剤として5検体（指定おもちゃはそのうち3検体）から検出され、その後に同定された可塑剤である¹²⁾。今回は1検体から検出された。2019年度の調査では平均含有量が18wt%であったが、今回の調査では5.5wt%であった。

また、前述のように今回の調査では未知可塑剤が3種類検出され、そのうちの1種はTIBCと同定した。TIBCは使用率が2.7%、最大含有量が27wt%、平均含有量が21wt%であった。TIBCは指定おもちゃ2検体から検出され、平均含有量が20wt%程度であったことから、主可塑剤として使用されたと考えられた。

一方、過去に検出されたセバシン酸ジブチル（DBS）、アルキルスルホン酸フェニルエステル（ASP）、ジアセチルラウロイルグリセロール（DALG）、リン酸2-エチルヘキシルジフェニル（DPEHF）及びトリメット酸トリス（2-エチルヘキシル）（TOTM）は今回の調査では不検出であった。

このように、PAEs以外の可塑剤として

は引き続きDEHTPが高頻度で使用されており、ATBCやTBC及びDINCHも引き続き主可塑剤として使用されていた。一方、一部の検体ではDPHPの使用が去年に引き続き確認され、TIBCといった新たな可塑剤の使用も確認された。

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91検体における可塑剤の使用率及び含有量をこれまでの調査とともにTable 3に示した。

① PAEs

PAEsは今回の調査ではDBP、DIBP、DEHP及びDINPがそれぞれ7.7、3.3、2.2、1.1%の製品から検出された。検出されたPAEsはこれまでと同様であり、DBP、DEHP及びDIBPの使用率及び含有量については2019年度の調査結果とほぼ同程度であった。一方、DINPについては使用率は減少したが、含有量は21wt%と高かった。

また、指定おもちゃと同様に、米国のCPSCで規制対象となっているDNPenP、DNHexP及びDCHPは不検出であった。

② PAEs以外の可塑剤

DEHTPは指定おもちゃと同様に最も多く検出され、使用率が92.3%、最大含有量が47wt%、平均含有量が19wt%であった。DEHTPの使用率は2009年度の調査時から徐々に増加しており、平均含有量が20wt%程度であったことから、指定おもちゃと同様に殆どの場合において主可塑剤として使用されていることが示唆された。

TBC、ATBC及びDEHAの使用率は、それぞれ7.7、4.4及び2.2%であり、2019年度の調査結果と同程度であった。その一方で、平均含有量はそれぞれ16wt%、1.0wt%及び0.44wt%と2019年度の調査結果と比べて減少していたことから、その使用量は減少傾向にあることが示唆された。

TMPD の使用率は 2.2%であり、平均含有量は 0.44%であった。このことから、TMPD の使用量は 2019 年度の調査時から減少傾向にあることが示唆された。また、新たに同定した TIBC は、指定外おもちゃにおいても 1 検体から検出された。その含有量は 21wt%と多かったことから、主可塑剤として使用されたと推定された。

これまでの調査において低頻度、極微量の含有量で継続的に検出されていた DINCH は、今回の調査では定量下限値未満の含有量で検出された。過去に検出例のある DINA、DPGDB 及び DPHP についても、今回の調査では定量下限値未満の含有量で検出された。一方、DBS、DPEHF、DALG 及び TOTM は不検出であった。

以上のように、指定外おもちゃの主可塑剤としては指定おもちゃと同様に DEHTP が使用されていた。TBC、ATBC、DEHA、TMPD、DINCH 及び DINA の使用率はこれまでと同様に指定おもちゃと比べて低い水準であった。また、本研究で初めて検出された TIBC は、指定外おもちゃの一部の検体からも検出された。

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、2014 及び 2019 年度の調査結果とともに Table 4 に示した。

硬質 PVC 製おもちゃは 10 検体を収集し、その内訳については、指定おもちゃが水鉄砲で 3 検体、指定外おもちゃがスプリング等で 7 検体であった。検出された可塑剤については、指定おもちゃでは DEHTP 及び ATBC が検出され、1 検体あたりの合計含有量は 0.1~0.2wt%であった。指定おもちゃにおいて検出された可塑剤及び含有量については、2019 年度の調査結果とほぼ同程度であった。また、指定外おもちゃでは DBP、DEHA 及び DEHTP が検出され、1

検体あたりの可塑剤の合計含有量は 2.5wt%以下であった。指定外おもちゃにおける可塑剤の合計含有量は 2019 年度の調査結果とほぼ同程度であった。

4. 1 検体あたりの含有量の比較

2009、2014、2019 年度の調査結果⁹⁻¹¹⁾を基に、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。

合計含有量の平均値は 2009 年度の調査では 29wt%、2014 年度の調査では 19wt%、2019 年度の調査では 22wt%、今回の調査では 23wt%であった。また、1 検体あたりの含有量を「10wt%未満 (<10wt%)」、「10wt%以上 15wt%未満 (10~15wt%)」、「15wt%以上 20wt%未満 (15~20wt%)」、「20wt%以上 25wt%未満 (20~25wt%)」、「25wt%以上 30wt%未満 (25~30wt%)」、「30wt%以上 35wt%未満 (30~35wt%)」、「35wt%以上 40wt%未満 (35~40wt%)」及び「40wt%以上 (≥40wt%)」と区分し、各区分に含まれる試料の割合を Fig. 5 に示した。合計含有量が 25wt%未満だった検体は 2009 年度の調査では全体の約 38%、2014 年度の調査では全体の約 85%、2019 年度の調査では全体の約 73%、今回の調査では全体の約 71%であった。このように、平均含有量は 2019 年度の調査結果とほぼ同程度であり、全体的にみると直近 10 年程度は低い水準 (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 25%にあたる 46 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・玩具安全基準 (ST (Safety toy)) 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) 及び「ATBC-PVC」(ATBC を使用しているという表示があったもの) の 3 種類に分類し、それぞれの主可塑剤の種類と検出数・使用率を Table 5 に示した。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、24 試料に表示があった。これらの試料から得られた検体で主可塑剤として使用されていたのは DEHTP、DINCH、DINA、TIBC、TBC 及び ATBC であった。また、DBP が指定おもちゃ 1 検体から検出されたが、含有量は 0.12wt% であったことから、補助的に使用されたものであるか、製造工程で意図せず混入したものであるかは不明であった。

表示の内容として次に多かったのは「非フタル酸エステル使用」で、19 試料に表示があった。これらの試料から得られた検体では DEHTP 及び TIBC が主可塑剤として使用されていた。また、DIBP が指定外おもちゃ 2 検体から検出されたが、含有量はいずれも 0.05wt% 未満であったことから、意図的に添加されたものではないと推測された。

「ATBC-PVC」と表示されていたのは 3 試料であった。しかし、これらの試料から得られた検体において ATBC は不検出であり、いずれの試料からも DEHTP が主可塑剤として検出された。これは、使用可塑剤を切り替えた際に表示内容の修正を怠ったことが原因と推定された。

D. 結論

2009 年度、2014 年度、2019 年度に引き続き、2024 年度に購入した市販 PVC 製おもちゃ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く、DEHTP が主要な可塑剤として使用されていた。これは 2014 年度の調査以降の結果と同様であったが、使用率及び含有量はやや増加していた。一方、ATBC、TBC 及びアジピン酸エステル系可塑剤については 2019 年度の調査結果と同様に使用頻度の減少がみられた。また、今回の調査では新たな可塑剤である TIBC の使用が確認された。1 検体あたりの使用量は、2019 年度の調査結果とほぼ同程度であり、低い水準を維持していることが示唆された。使用可塑剤の表示については、表示内容が実態と明らかに異なっているものが 3 試料存在した。2014 年度及び 2019 年度の調査においても同様の事例が確認されており、使用可塑剤を切り替えた際に表示内容の修正を怠ったことが原因と推定された。

本研究の結果より、ポリ塩化ビニル製おもちゃの使用可塑剤の状況については 2019 年度の調査時から大きな変更点はないと考えられた。その一方で、2019 年度の調査時と同様に新たな可塑剤の使用が確認された。今後も新たな可塑剤が使用される可能性があり、使用可塑剤量も変更される可能性がある。ポリ塩化ビニル製おもちゃの安全性を担保するため、今後も継続的に調査を行っていくことが必要である。

E. 参考文献

- 1) 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-Evans rat, Food and Chemical Toxicology, 36, 963-970 (1998)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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
- 5) 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
- 6) Code of Federal Regulations, Title 16 Chapter II, Subchapter B, PART 1307 - PROHIBITION OF CHILDREN'S TOYS AND CHILD CARE ARTICLES CONTAINING SPECIFIED PHTHALATES (effect on April 25, 2018)
- 7) ANNEX XVII to REACH – Conditions of Restriction, Entry 51, European Chemicals Agency (accessed 22 January 2025)
- 8) ANNEX XVII to REACH – Conditions of Restriction, Entry 52, European Chemicals Agency (accessed 22 January 2025)
- 9) 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)
- 10) 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)
- 11) 阿部 裕，山口未来，片岡洋平，六鹿元雄，佐藤恭子，杉本直樹：ポリ塩化ビニル製おもちゃの使用可塑剤調査 (2019～2020)，*食品衛生学雑誌*, 64, 145-153 (2023)
- 12) Fujihara K, Yamaguchi M, Nishizaki Y, Abe Y, Mutsuga M, Sugimoto N.: Identification of unknown plasticizers in polyvinyl chloride toys: *Jpn. J. Food Chem. Saf.* 30, 149-157 (2023)
- 13) 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)
- 14) 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)

Table 1. List of plastizizers used in this study.

Chemical name	Abbreviation or Product name	CAS No.	Purity (%)	Supplier ^{*1}	Retention time (min)	Quantitative ion (m/z)	Qualifying ion (m/z)	Quantification limit ^{*2} (µg/mL)
PAEs ^{*3}								
<i>Diisobutyl phthalate</i>	DIBP	84-69-5	>99	Wako	5.4	149	223, 104	0.05
<i>Di-n-butyl phthalate</i>	DBP	84-74-2	>99.8	Wako	5.8	149	205, 223	0.05
<i>Di-n-pentyl phthalate</i>	DNPenP	131-18-0	>98	Wako	6.6	149	237	0.05
<i>Di-n-hexyl phthalate</i>	DNHexP	84-75-3	>98	Wako	7.3	149	251	0.05
<i>Benzyl butyl phthalate</i>	BBP	85-68-7	>99.4	Wako	7.3	149	91, 206	0.05
<i>Di(2-ethylhexyl) phthalate</i>	DEHP	117-81-7	>99.7	Wako	7.9	149	167	0.05
<i>Dicyclohexyl phthalate</i>	DCHP	84-61-7	>99	Wako	7.9	149	167, 249	0.05
<i>Di-n-octyl phthalate</i>	DNOP	117-84-0	>98.9	Wako	8.5	149	279	0.05
<i>Diisononyl phthalate</i>	DINP	28553-12-0	>100.3	Wako	8.2-9.2	293	149	1
<i>Diisodecyl phthalate</i>	DIDP	26761-40-0	>101	Wako	8.7-9.8	307	149	1
Other plasticizers								
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TMPD	6846-50-0	>97	TCI	4.2	71	111, 159	0.05
Triisobutyl citrate	TIBC	63133-75-5	>95	SIGMA	6.2	129	185, 147	0.5
Tributyl citrate	TBC	77-94-1	>98	TCI	6.7	185	129, 259	0.5
<i>O</i> -Acetyl tributyl citrate	ATBC	77-90-7	>90	TCI	6.9	185	129, 259	0.2
Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	>98	Wako	7.4	129	241, 259	0.05
Di(propylene glycol) dibenzoate	DPGDB	27138-31-4	>98	SIGMA	7.6-7.8	105	163, 77	0.05
Diisononyl adipate	DINA	33703-08-1	Not indicated	Wako	7.8-8.5	129	255	0.5
Bis(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	>98	ACROS	8.6	261	112, 279	1
Bis(2-propylheptyl) phthalate	DPHP	53306-54-0	Not indicated	Wako	8.8	149	167, 140, 307	0.2
Diisononyl 1,2-cyclohexane dicarboxylate	DINCH	166412-73-8	Not indicated	BASF	8.0-9.2	155	299	0.5

^{*1} Wako: FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, TCI: Tokyo Chemical Industry Co., Ltd, SIGMA: Sigma-Aldrich Japan Inc., ACROS: Acros Organics B.V.B.A., BASF: BASF Japan Ltd.

^{*2} Quantification limit of standard solution.

^{*3} Underline: regulated in Japan; italic: regulated in the USA (CPSC).

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

Plasticizers	This study (n=73)				Year 2019 (n=146)				Year 2014 (n=259) ^{*1}				Year 2009 (n=46) ^{*2}			
	Usage rate (%)	Content (wt%)			Usage rate (%)	Content (wt%)			Usage rate (%)	Content (wt%)			Usage rate (%)	Content (wt%)		
		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum
PAEs																
<u>DEHP</u>	1.4	0.12	0.12	0.12	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<u>DIBP</u>	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.2	22	35	2.3	0.3	0.12	0.12	0.12	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<u>BBP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<u>DBP</u>	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DNPenP	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DNHexP	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DCHP	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
<u>DNOP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<u>DINP</u>	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<u>DDP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Other plasticizers																
DEHTP	95.9	17	51	0.05	71.2	15	29	0.09	60.3	12	40	0.07	37.0	20	39	0.68
TMPD	41.1	1.7	19	0.05	66.4	2.3	14	0.06	24.1	3.7	19	0.06	67.4	3.9	23	0.05
TBC	21.9	10	34	0.05	13.7	21	45	0.07	2.0	3.3	14	0.30	28.3	2.0	11	0.05
ATBC	21.9	3.2	31	0.05	28.8	6.4	25	0.05	40.0	9.2	29	0.05	45.7	16	35	0.21
DINCH	16.4	16	39	0.18	34.2	15	47	0.05	28.5	10	40	0.27	28.3	20	49	1.4
DINA	9.6	3.6	13	0.06	6.8	0.92	7.1	0.06	21.7	7.5	18	0.11	21.7	11	16	0.52
DEHA	5.5	5.9	12	0.35	2.7	0.14	0.17	0.11	1.4	9.1	13	0.10	4.3	5.2	10	0.13
TIBC	2.7	21	27	16	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DPGDB	2.7	6.5	6.9	6.1	0	ND	ND	ND	2.0	3.4	7.5	0.07	4.3	0.61	1.1	0.12
DPHP	1.4	5.5	5.5	5.5	2.1	18	18	18	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DBS ^{*3}	0	ND	ND	ND	7.5	0.07	0.09	0.06	11	0.06	0.16	0.05	6.5	0.07	0.07	0.06
DPEHF ^{*3}	0	ND	ND	ND	2.1	4.7	9.7	0.51	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DALG ^{*3}	0	ND	ND	ND	0.7	24	24	24	0	ND	ND	ND	2.2	48	48	48
ASP ^{*3}	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	2.7	50	61	37	0	ND	ND	ND
TOTM ^{*3}	0	ND	ND	ND	2.7	0.1	0.1	0.05	0.3	0.2	0.2	0.2	10.9	15.2	29.3	0.05

The underlined six PAEs are regulated in Japan.

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

^{*1} Recalculated from the results of previous study (2014) by Abe et al¹¹⁾.

^{*2} Recalculated from the results of previous study (2009) by Abe et al¹⁰⁾.

^{*3} The abbreviations represent dibutyl sebacate (DBS), diphenyl 2-ethylhexyl phosphate (DPEHF), diacetyl lauroyl glycerol (DALG), alkylsulfonic acid phenyl ester (ASP) and tris(2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM).

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

Plasticizers	This study (n=91)				Year 2019 (n=63)				Year 2014 (n=199) ^{*1}				Year 2009 (n=51) ^{*2}			
	Usage rate (%)	Content (wt%)			Usage rate (%)	Content (wt%)			Usage rate (%)	Content (wt%)			Usage rate (%)	Content (wt%)		
		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum
PAEs																
<u>DBP</u>	7.7	19	28	0.21	6.3	13	24	0.08	2.8	18	38	0.10	12.7	7.5	26	0.05
DIBP	3.3	14	30	0.07	3.2	24	35	12	3.8	14	34	0.05	12.7	12	22	0.12
<u>DEHP</u>	2.2	21	36	6.9	1.6	21	21	21	15.5	6.8	18	0.05	41.8	13	27	0.08
<u>DINP</u>	1.1	21	21	21	4.8	7.4	11	0.40	2.8	4.8	5.4	4.1	25.5	9.8	32	0.19
BBP	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DNPenP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DNHexP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DCHP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
<u>DNOP</u>	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<u>DIDP</u>	0	ND	ND	ND	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Other plasticizers																
DEHTP	92.3	19	47	0.07	88.9	17	28	0.12	73.7	15	41	0.06	40.0	21	51	0.07
TBC	7.7	16	35	0.07	6.3	29	40	7.3	4.7	25	33	3.4	14.5	12	47	0.16
ATBC	4.4	1.0	2.4	0.05	4.8	3.8	6.1	0.12	21.6	7.7	29	0.11	16.4	21	51	0.07
DEHA	2.2	0.44	0.50	0.37	1.6	0.60	0.60	0.60	5.2	5.8	22	0.05	9.1	9.9	26	0.07
TMPD	2.2	0.30	0.40	0.21	12.7	1.2	5.7	0.12	5.2	1.9	8.3	0.05	14.5	0.19	0.32	0.10
TIBC	1.1	21	21	21	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DINCH	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.8	2.8	8.4	0.05	8.0	10	23	0.05	7.3	22	32	1.4
DINA	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	ND	ND	ND	1.4	1.6	1.7	1.5	5.5	4.4	7.0	3.1
DPGDB	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0	ND	ND	ND	0.9	0.10	0.11	0.08	1.8	0.06	0.06	0.06
DPHP	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.2	26	27	25	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DBS ^{*3}	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0.9	0.10	0.12	0.07	0	ND	ND	ND
DPEHF ^{*3}	0	ND	ND	ND	7.9	0.07	0.08	0.05	0	ND	ND	ND	7.3	0.06	0.05	0.07
DALG ^{*3}	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	1.8	0.41	0.41	0.41
TOTM ^{*3}	0	ND	ND	ND	1.6	0.07	0.07	0.07	1.9	1.9	3.8	0.09	1.8	0.09	0.09	0.09

The underlined six PAEs are regulated in Japan.

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

^{*1} Recalculated from the results of previous study (2014) by Abe et al¹¹).

^{*2} Recalculated from the results of previous study (2009) by Abe et al¹⁰).

^{*3} The abbreviations represent dibutyl sebacate (DBS), diphenyl 2-ethylhexyl phosphate (DPEHF), and diacetyl lauroyl glycerol (DALG) and tris(2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM).

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

	Designated toy			Non-designated toy		
	Sample No.	Total contents (wt%)	Detected plasticizer	Sample No.	Total contents (wt%)	Detected plasticizer
This study	3	0.1 - 0.2	DEHTP, ATBC	7	0.07 - 2.5	DBP, DEHA, DEHTP
Year 2019	9	<LOQ - 0.5	DEHTP, ATBC	2	1.2, 1.5	DEHTP, TBC
Year 2014 ^{*1}	16	<LOQ - 3.5	DEHTP, DINCH, DIBP	10	<LOQ - 2.5	DEHP, DBP, ATBC
Year 2009 ^{*2}	0	-	-	4	<LOQ - 1.4	DEHP, DPGDB

<LOQ: Under the limit of quantification (0.05 wt%).

^{*1} Recalculated from the results of previous study (2014) by Abe et al¹¹⁾.

^{*2} Recalculated from the results of previous study (2009) by Abe et al¹⁰⁾.

Table 5. Labeling and main plasticizers.

Labeling	Main plasticizer ^{*1}		
	Plasticizer	Sample No.	Usage rate (%)
Confirm to FSA or ST ^{*2} (24 samples)	DEHTP	17	70.8
	DINCH	2	8.3
	DINA	2	8.3
	TIBC	1	4.2
	TBC	1	4.2
	ATBC	1	4.2
Non-phthalate plasticizers are used (19 samples)	DEHTP	18	94.7
	TIBC	1	5.3
ATBC-PVC (3 samples)	DEHTP	3	100

^{*1} Main plasticizer: plasticizer contained at the highest amount.

^{*2} FSA: Food Sanitation Act, ST: Safety Toy Standard.

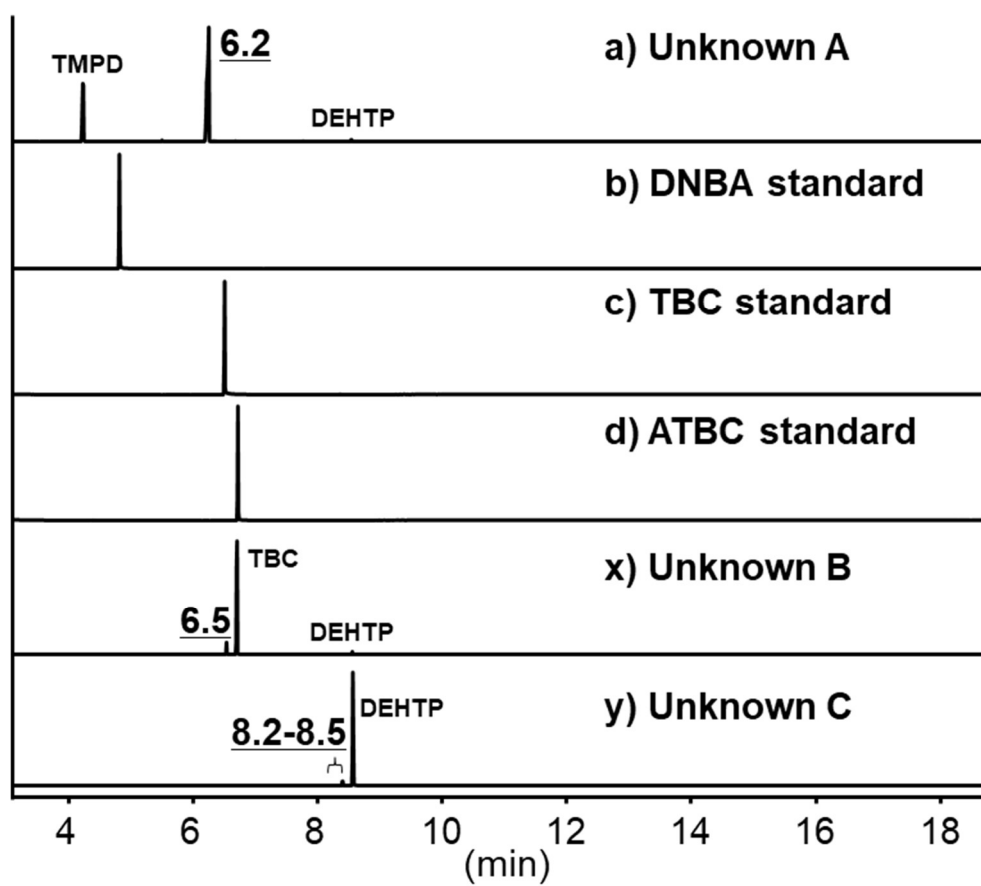


Fig. 1. Total ion chromatograms of a) Test solution (Unknown A) obtained from the bath sample, b) DNBA standard at the concentration of 100 $\mu\text{g/mL}$, c) TBC standard at the concentration of 100 $\mu\text{g/mL}$, d) ATBC standard at the concentration of 100 $\mu\text{g/mL}$, x) Test solution (Unknown B) obtained from the ball sample, and y) Test solution (Unknown C) obtained from the inflatable toy sample.

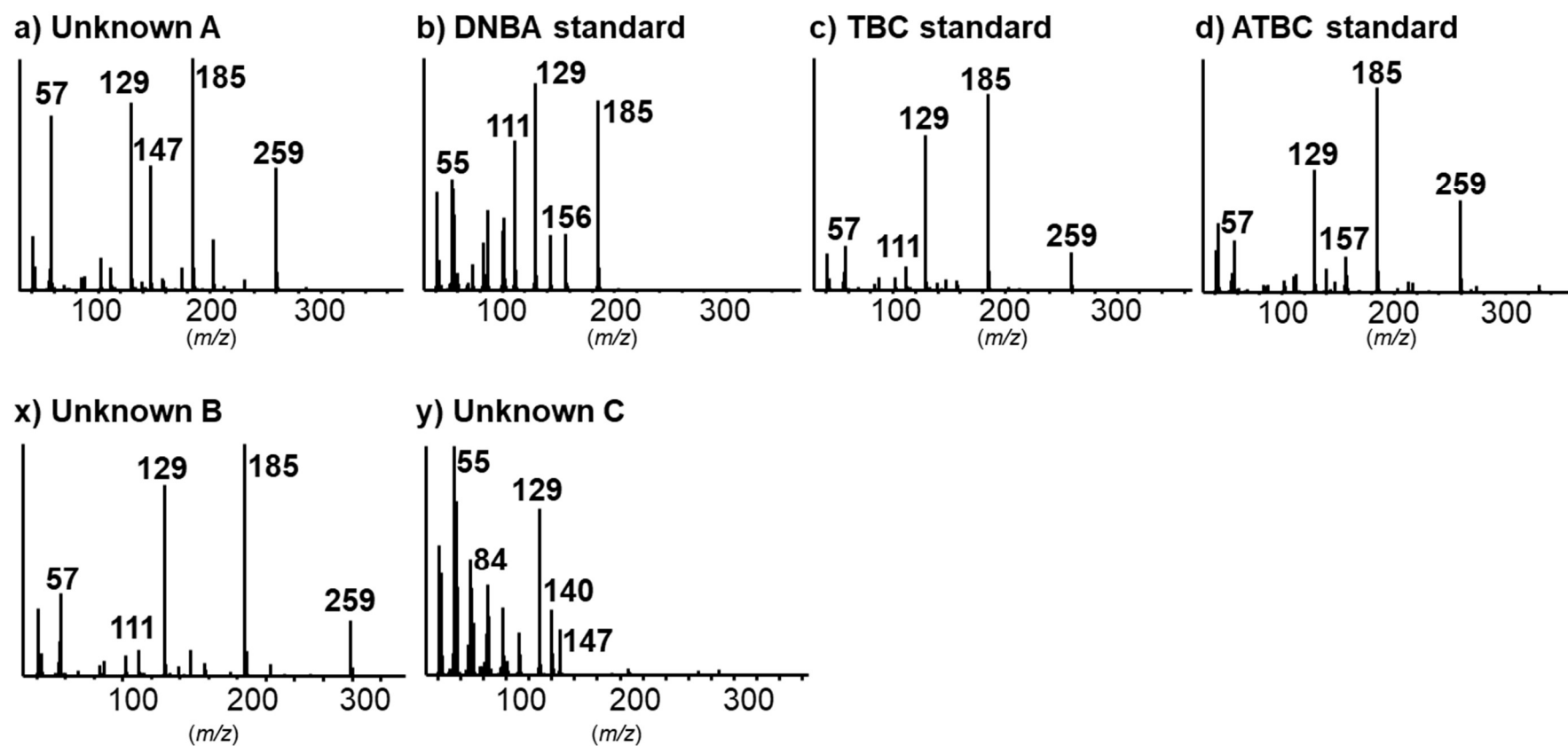


Fig. 2. Mass spectra of a) Unknown A, b) DNBA standard, c) TBC standard, d) ATBC standard, x) Unknown B, and y) Unknown C.

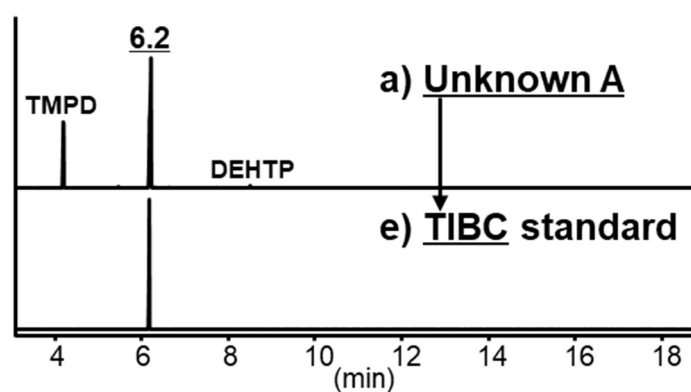


Fig. 3. Total ion chromatograms of a) Test solution (Unknown A) obtained from the bath sample and e) TIBC standard at the concentration of 100 $\mu\text{g/mL}$.

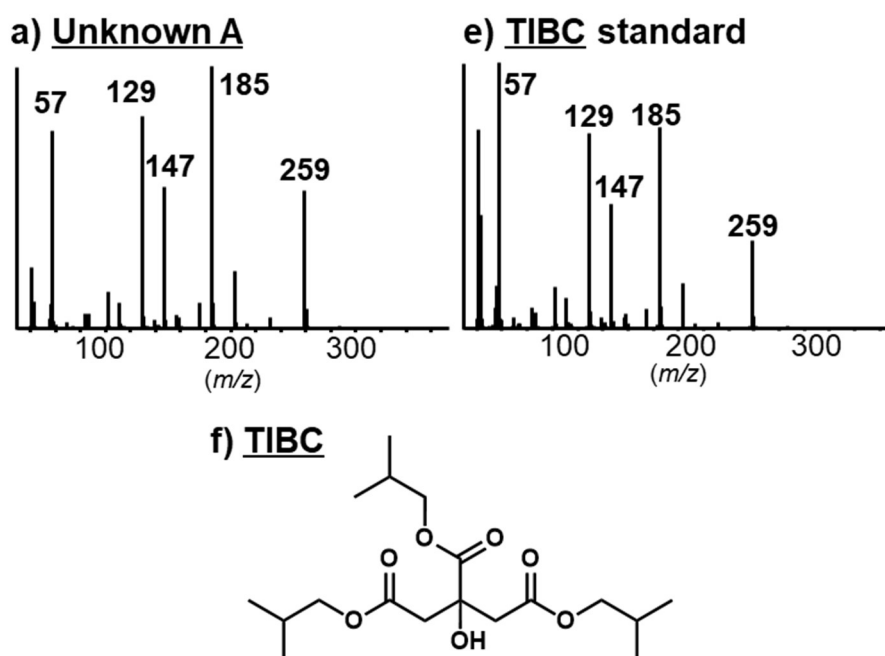


Fig. 4. Mass spectra of a) Unknown A and e) TIBC standard, and f) the structure of TIBC.

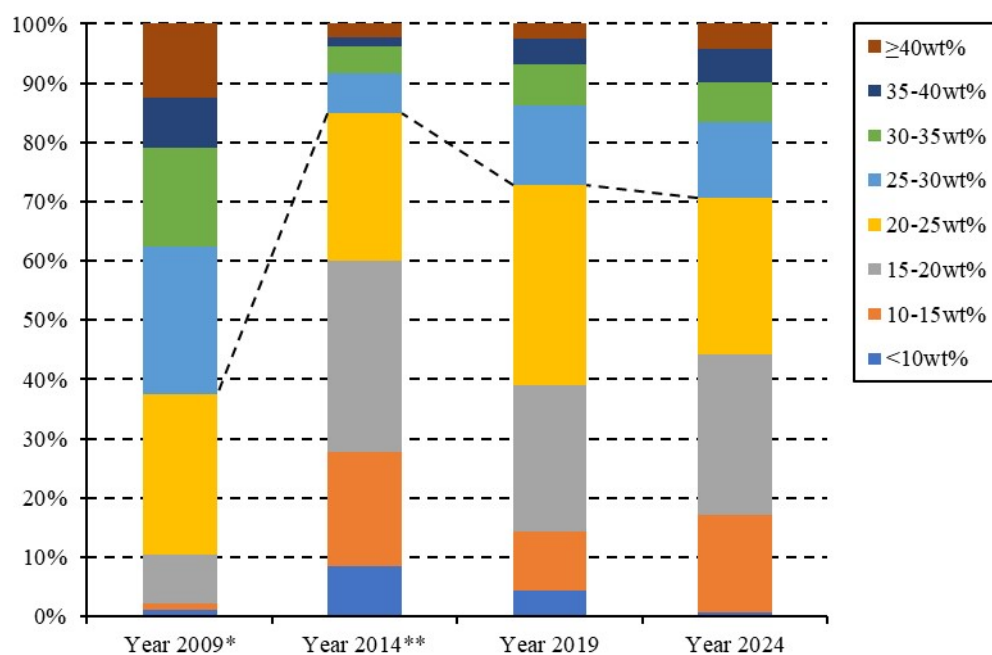


Fig. 5. Comparison of total plasticizer contents with respect to the results of this study, 2009, 2014, 2019, and 2024.

*Recalculated from the results of 2009¹⁰⁾.

**Recalculated from the results of 2014¹¹⁾