

指定おもちゃに使用される可塑剤の使用実態について
(平成27年度)

北村雅美, 吉岡敏行, 浅田幸男, 難波順子, 赤木正章, 中尾美江* (衛生化学科)

*保健福祉部生活衛生課

【資 料】

指定おもちゃに使用される可塑剤の使用実態について (平成27年度)

Survey of plasticizers used in designated toys
(FY2015)

北村雅美, 吉岡敏行, 浅田幸男, 難波順子, 赤木正章, 中尾美江* (衛生化学科)
*保健福祉部生活衛生課

Masami Kitamura, Toshiyuki Yoshioka, Yukio Asada, Junko Namba, Masaaki Akaki,
Mie Nakao

(Food and Drug Chemical Research Section)

*Environmental Health Division, Department of Health and Welfare

要 旨

平成27年度に試買を実施した指定おもちゃ製品のうち、ポリ塩化ビニル（PVC）部分についてガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）による測定を実施した結果、規制フタル酸エステル類の代わりに6種類の未規制の可塑剤が検出された。

[キーワード：指定おもちゃ, 可塑剤, フタル酸エステル, GC-MS, 未規制]

[Key words : Designated toys, Plasticizers, Phthalate, GC-MS, Not regulation]

1 はじめに

通常PVC製品には、柔軟性と加工性を高めるために可塑剤が使用されており、2015年には国内で252千トンの可塑剤が出荷されている¹⁾。可塑剤には様々な種類があるが、代表的なものは相溶性、可塑化効率、耐久性にバランス良く優れるフタル酸系で、全可塑剤国内出荷量の8割を占めている。その他には、耐油性に優れ、食品用ラップに使用されるアジピン酸系、難燃性を持ち、ゴム製品に使用されるリン酸系や、耐熱性、非移行性に優れ電線被覆用等に使用されるトリメリット酸系などがある。食品衛生法では、乳幼児の暴露量が耐容一日摂取量（TDI）を超える可能性がある²⁾ことから、おもちゃの可塑化された材料部分にフタル酸エステル類6種類（BBP, DBP, DEHP, DIDP, DINP, DNOP）がそれぞれ0.1%を超えて含有することが禁止されている³⁾。そのため、近年、PVC製おもちゃの可塑剤として、規制対象外物質の使用実態が指摘されている⁴⁾。岡山県では、乳幼児用おもちゃの試買検査を実施し、フタル酸エステル類等の規格基準の検査を実施しているが、おもちゃのPVC部分について、規制対象外物質も併せた可塑剤の使用実態が調査から判明したので、報告する。

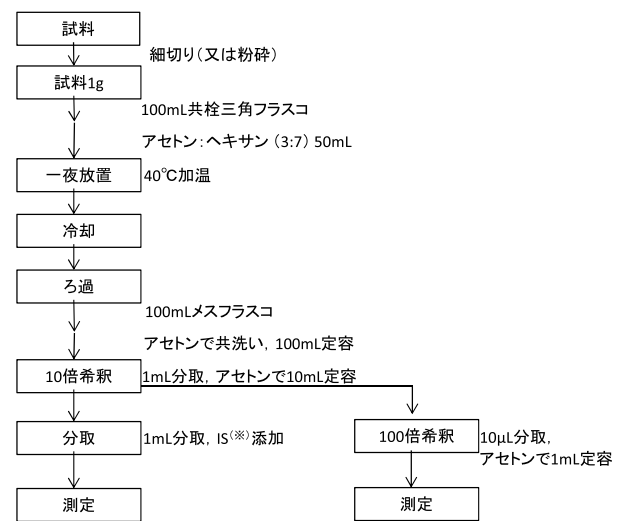
2 実験方法

図1に示す分析フローに従い前処理を実施し、GC-MSを用いて測定した。規制フタル酸エステル類はMS/MS

モードで、代替可塑剤類はSCANモードで測定し、検出された主要ピークについて、付属のデータベースで検索して物質の推定を行った。次に、推定された標準物質を入手してGC-MSで測定し、物質の同定及び定量を行った。

2.1 試料

平成27年度の指定おもちゃの試買検体のうち、PVCの部分を取り取り、試料とした。



<規制フタル酸エステル類>

<代替可塑剤>

(※)IS: internal standard compoundの略。内部標準物質のこと。

図1 分析フロー

表1 フタル酸エステル類と代替可塑剤の略称等

	日本語表記	化合物名称	略称
規制フタル酸エステル類	フタル酸ベンジルブチル	Butyl benzyl phthalate	BBP
	フタル酸ジ-n-ブチル	Di-butyl phthalate	DBP
	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP
	フタル酸ジイソデシル	Di-isodecyl phthalate	DIDP
	フタル酸ジイソノニル	Di-isononyl phthalate	DINP
	フタル酸ジ-n-オクチル	Di-octyl phthalate	DNOP
未規制のフタル酸エステル代替可塑剤	アセチルクエン酸トリブチル	Acetyl tributyl citrate	ATBC
	アジピン酸ビス-(2-エチルヘキシル)	Bis(2-ethylhexyl)adipate	DEHA
	テレフタル酸ビス-(2-エチルヘキシル)	Bis(2-ethylhexyl)terephthalate	DEHT
	アジピン酸ジイソノニル	Diisononyl adipate	DINA
	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソノニルエステル	1,2-Cyclohexane dicarboxylic acid diisononyl ester	DINCH
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TXIB

2.2 試薬

下記の試薬について、フタル酸エステル類と代替可塑剤の名称と略称を表1に示す。

フタル酸エステル類混合標準液(6種): 関東化学製, フタル酸ジイソノニル: 関東化学製, フタル酸エステル類混合内部標準液(5種): 関東化学製, ATBC: 和光純薬工業製, DEHA: Acros Organics製, DEHT: Acros Organics製, DINA: 東京化成製, DINCH: Matrix Scientific製, TXIB: 和光純薬工業製, アセトン(フタル酸エステル試験用): 関東化学製, ヘキサン(フタル酸エステル試験用): 関東化学製, 無水硫酸ナトリウム(フタル酸エステル試験用): 関東化学製

ATBC, DEHA, DEHT, DINA, DINCH, TXIBの構造を、図2に示す。

2.3 測定条件

2.3.1 GC-MS 定量分析(検出モード: MS/MS)

使用機種 GC: Varian製 450GC, MSD: Varian製

240MS(イオントラップ)

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

キャリアーガス: ヘリウム 1.0mL/min

注入口温度: 250℃, 注入量: 1μL, 注入方法: スプリットレス, パージ開始時間: 2min

昇温条件: 50℃(2min) -20℃/min-320℃(8min), 23.5min

インターフェース温度: 300℃, イオン源温度: 210℃

モニターイオン(表2)

表2 モニターイオン
モニターイオン(検出モード: MS/MS)

略号	保持時間(min)	Precursor ion(m/z)	Product ion(m/z)
BBP	14.54	206	149
DBP	12.66	223	149
DEHP	15.26	279	149
DIDP	17.02	307	149
DINP	16.58	293	149
DNOP	16.08	279	149

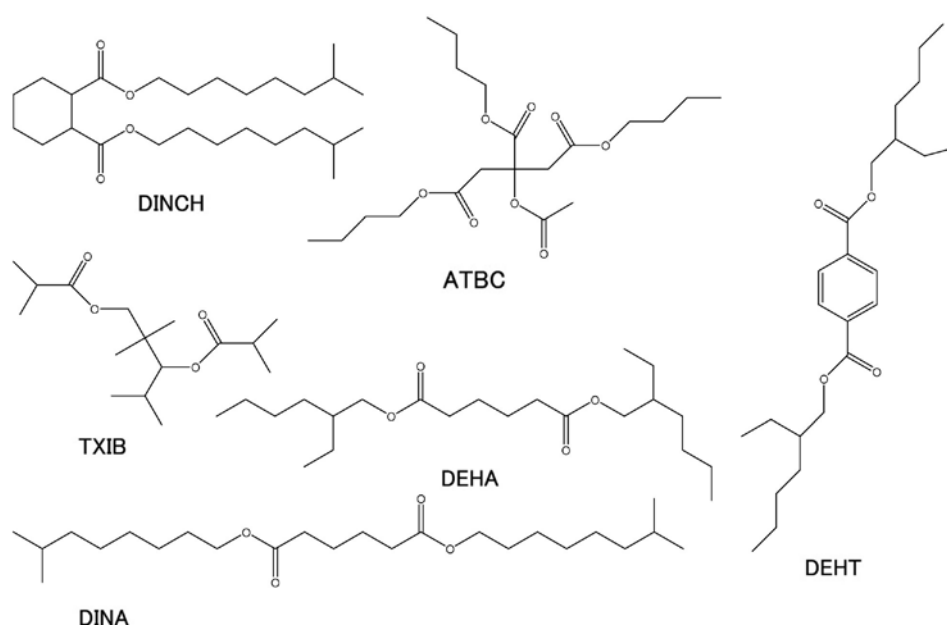


図2 規制フタル酸エステル類代替可塑剤構造式

2.3.2 GC-MS 定性分析 (検出モード: SCAN)

使用機種 GC: Varian 製 450GC, MSD: Varian 製 240MS (イオントラップ)

カラム: Agilent 製 DB-5MS+DG (0.25mmi.d. × 30m, 膜厚 0.25μm)

キャリアーガス: ヘリウム 1.0mL/min

注入口温度: 250℃, 注入量: 1μL, 注入方法: スプリットレス, パージ開始時間: 2min

昇温条件: 50℃ (2min) -20℃ /min-320℃ (8min), 23.5min

インターフェース温度: 300℃, イオン源温度: 210℃

モニターイオン (表 3)

表 3 モニターイオン

モニターイオン (検出モード: SCAN, 50~500m/z)

略号	保持時間 (min)	定量イオン	参照イオン
ATBC	14.54	185	259
DEHA	14.65	129	147,111
DEHT	16.14	149	167,261
DINA	15.26~16.06	129	111,225
DINCH	15.27~16.59	155	71,127
TXIB	10.63	173	243

2.4 検量線

規制対象フタル酸エステル類については、混合標準液 (6種) をアセトンを用いて順次希釈し、0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 μg/mL (内標準 (5種) 濃度は 0.4 μg/mL) の混合標準溶液を調製した。

代替可塑剤類の定量においては、アセトンを用いて各 1000 μg/mL の標準原液を調製し、各標準原液を当量混合し、アセトンを用いて順次希釈し、0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 μg/mL の混合標準溶液を調製した。

なお、規制対象フタル酸エステル類は、内標準法 (BBP: BBD-d₄, DBP: DBP-d₄, DEHP: DEHP-d₄, DIDP: DINP・DNOP: DEHA-d₈) により、代替可塑剤類は絶対検量線法により定量した。検量線を図 3 と図 4 に示す。

3 結果及び考察

平成 27 年度に指定おもちゃについて試買検査を実施した 26 検体のうち、14 検体に PVC 材質が使用されており、これらについて図 1 に示す検査を実施したところ、規

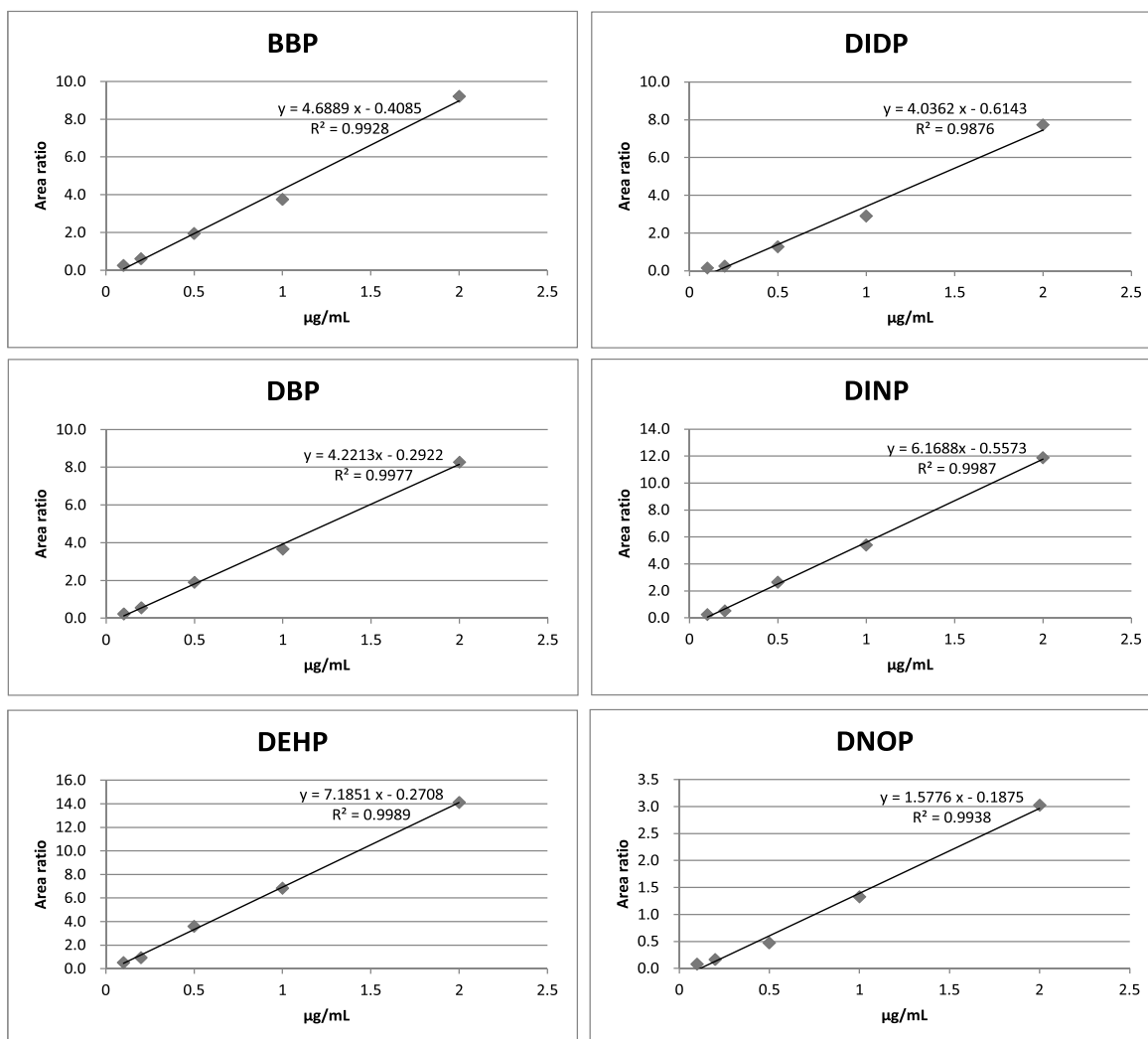


図 3 規制フタル酸エステル類の検量線

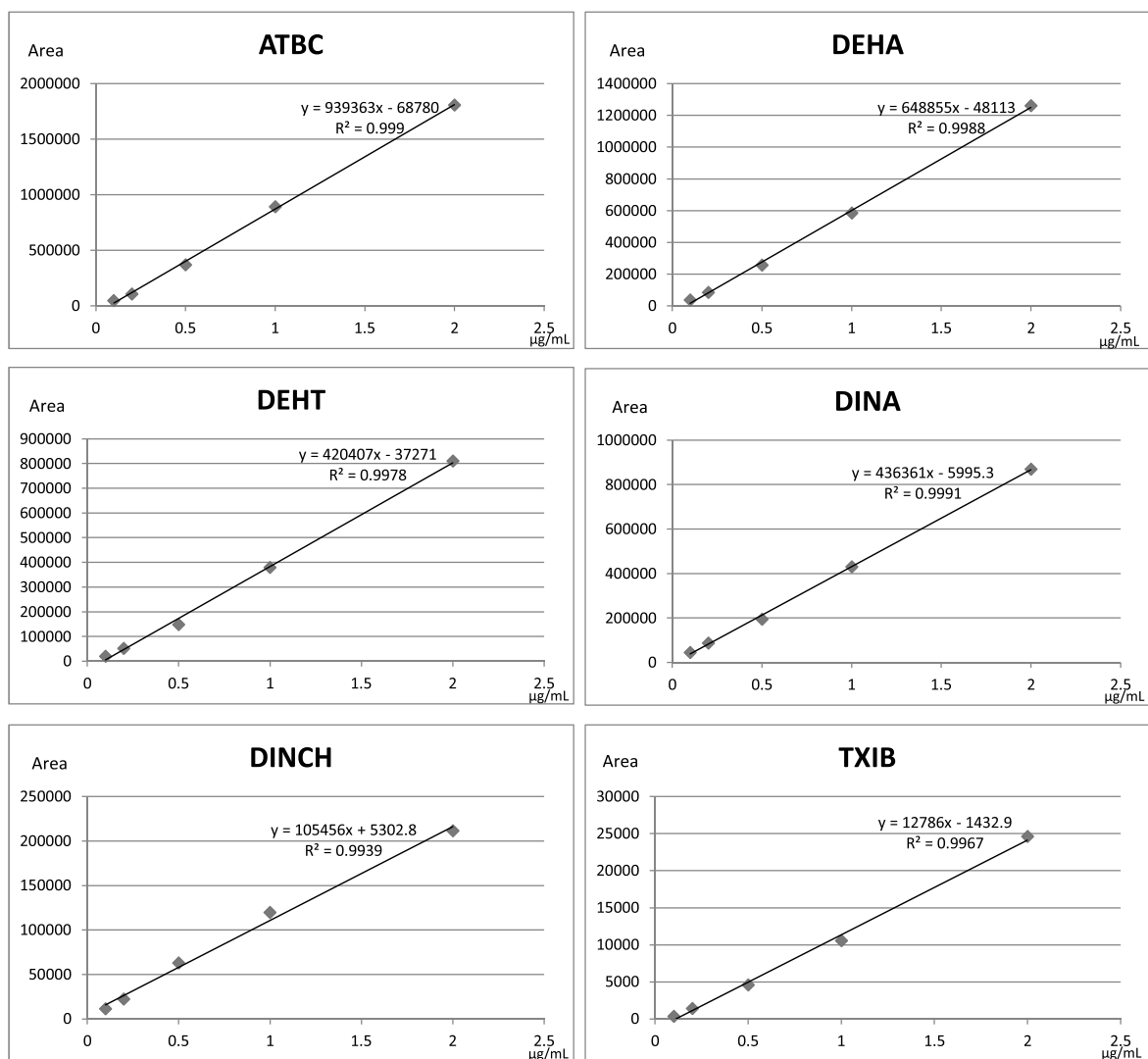


図4 規制フタル酸エステル類代替可塑剤の検量線

制対象フタル酸エステル類はいずれも検出されなかったが、代替可塑剤と推定される6種類の物質が検出された。GC-MS 付属のデータベースで検索した結果、これらの物質は ATBC, DEHA, DEHT, DINA, DINCH, TXIB と推定された。推定された物質について標準品を GC-MS で測定したところ、6物質全てについて、マススペクトルとリテンションタイムが一致したことから、これら6種類の物質と同定された。図5に比較マススペクトルを示す。

また、検体のクロマトグラムの代表的な例を図6に示す。

未規制の6物質のうち、DEHTは、規制対象フタル酸エステル類であるDNOPとリテンションタイムが非常に近接（DEHTは16.14分、DNOPは16.08分）しており、取り違える可能性が高いため、マススペクトルの相違に注意する必要がある。（図7）

検体のPVC部分の6物質の含有濃度を表4に示す。

代替可塑剤の検出頻度は、DINCH, DEHT, ATBC・DEHA, DINA, TXIBの順であった。検体ごとの含有可

塑剤の種類数は、4種類の可塑剤を含有していたのが1検体、3種類含有が2検体、2種類含有が3検体、1種類のみが8検体であった。検出された物質を個別に見ていくと、ATBC, DEHA及びDINAで、10%未満の含有濃度となっている検体（検体1, 2, 9, 11）があった。この場合は、可塑剤としてではなく、品質改良のために微量添加されたか、または工場などで混入したものと推測される⁵⁾。これらの、可塑剤としてではなく、非意図的混入が推測されるもの（検体1のATBC、検体2のATBC及びDEHA、検体9のATBC及びDINA、検体11のDINA）を除くと、今回検出された6物質は、各検体において13～45%検出されている。一般的に、軟質PVCには可塑剤が10～60%程度配合されていることから、今回検出された未規制の6物質が、可塑剤として使用されていた可能性があるかと判断するには妥当な濃度であると考えられる。

今回、指定おもちゃのPVC部分について可塑剤の使用について検査を実施したところ、すべての検体で使用が規

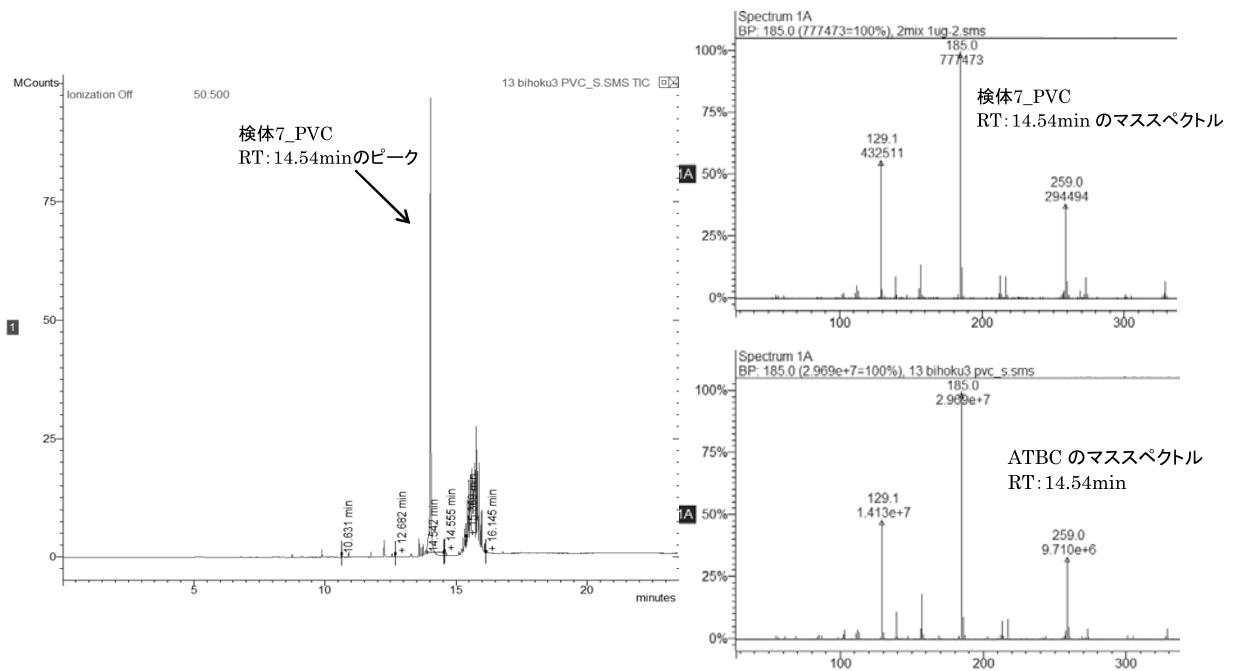


図5 マススペクトル一致例

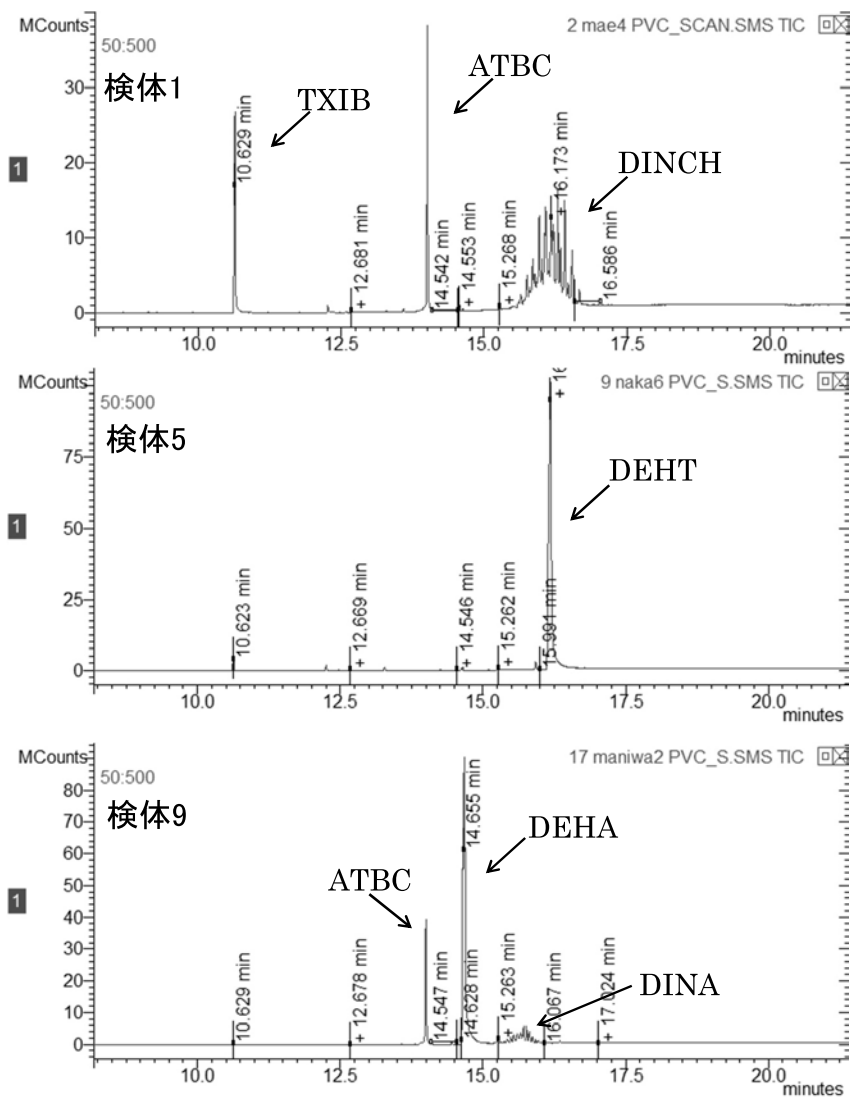


図6 クロマトグラム代表例

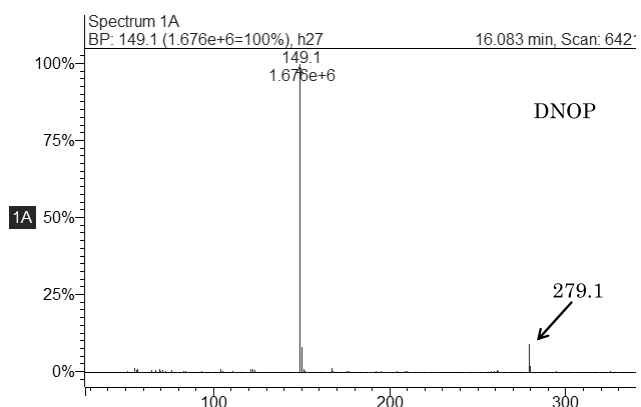
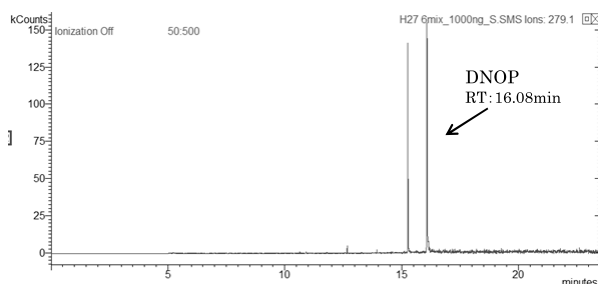
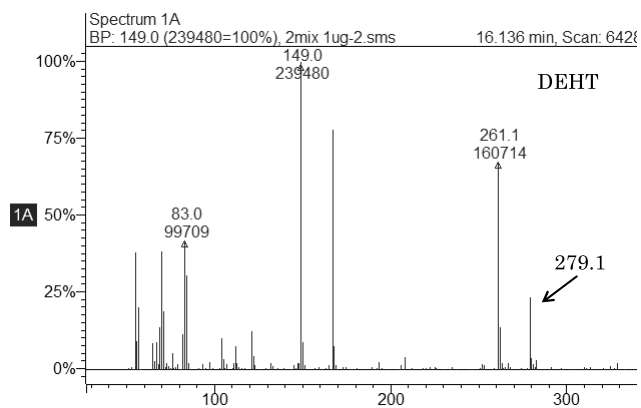
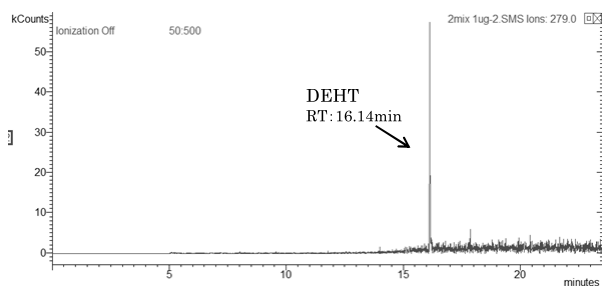


図7 DEHT及びDNOP

表4 可塑剤濃度一覧表

PVC部分の 可塑剤含有量	ATBC (%)	DEHA (%)	DEHT (%)	DINA (%)	DINCH (%)	TXIB (%)
検体1	3.9	<1.0	<1.0	<1.0	16	13
検体2	2.4	5.0	22	<1.0	<1.0	13
検体3	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	45	<1.0
検体4	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	44	<1.0
検体5	<1.0	<1.0	33	<1.0	<1.0	<1.0
検体6	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	45	<1.0
検体7	16	<1.0	<1.0	15	<1.0	<1.0
検体8	<1.0	<1.0	15	<1.0	18	<1.0
検体9	2.4	31	<1.0	1.9	<1.0	<1.0
検体10	<1.0	33	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
検体11	<1.0	35	<1.0	1.6	<1.0	<1.0
検体12	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	40	<1.0
検体13	<1.0	<1.0	38	<1.0	<1.0	<1.0
検体14	<1.0	<1.0	32	<1.0	<1.0	<1.0

制されているフタル酸エステル類は検出されなかったが、可塑剤として使用されていると思われる未規制の物質が検出された。

4 まとめ

平成27年度に指定おもちゃの検査で試買を実施した26

検体のうち、14検体にPVC材質が使用されており、これらについてフタル酸エステル類の検査を実施したが、現在規制されている6種類のフタル酸エステル類(DBP, DEHP, BBP, DIDP, DINP, DNOP)はいずれも検出されなかった。しかし、PVC材質を使用している14検体全てにおいて、規制フタル酸エステル類に代わる6種類の可塑剤(ATBC, DEHA, DEHT, DINA, DINCH, TXIB)

として使用されていると思われる物質が検出された。

規制対象フタル酸エステル類代替可塑剤の目的で使用される物質は、データとしては急性毒性の弱い物質が使用される傾向にある^{6)~11)}が、一部の物質は毒性情報が未公表であるため、詳細な有害性評価の実施が望まれる。

(2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, CAS No.6846-50-0) submitted to the U.S. Consumer Product Safety Commission (CPSC) on March 16, 2010

文 献

- 1) 塩ビ工業・環境協会ホームページ「可塑剤の種類と使い方」http://www.vec.gr.jp/anzen/anzen2_2.html
- 2) 杉内たき子, 河村葉子, 谷村雅子, 松田りえ子, 新野竜大ら: 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, 第44巻, 第2号, 96-102, 2003
- 3) 厚生労働省: 「食品, 添加物等の規格基準の一部を改正する件について」, 医薬食品局食品安全部長通知 (食安発 0906 第1号, 平成22年9月6日)
- 4) 平田睦子, 高橋美加, 松本真理子, 川村智子, 小野敦ら: 小児用玩具に使用されるフタル酸エステル代替可塑剤の毒性影響, 国立医薬品食品衛生研究所報告, 第130号, 31-42, 2012
- 5) 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, 第53巻, 第1号, 19-27, 2012
- 6) US CPSC: “Review of Exposure and Toxicity Data for Phthalate Substitutes”, U.S.Consumer Product Safety Commission, prepared by Versar, Inc.and Syracuse Research Corporation (SRC), January 15, 2010
- 7) カナダ環境省: Screening Assessment for the Challenge Hexanedioic acid, bis (2-ethylhexyl) ester (DEHA), 2011
- 8) Barber, E.D. and Topping, D.C.: *Food Chem. Toxicol.*, 33, 971-978, 1995
- 9) The American Chemical Council Aliphatic Esters Panel: “Robust Summaries and Test Plans for the diesters category of the aliphatic esters chemicals”, submitted to the United States Environmental Protection Agency (EPA) under the High Production Volume (HPV) Chemical Challenge Program, November 14, 2003
- 10) US CPSC: “Robust Summary for DINCH”, US Consumer Product Safety Improvement Act (CPSC), 2010
- 11) Eastman[®] Chemical Company: “Toxicity summary for EASTMAN TXIB formulation additive