調査・資料

軟質玩具の表示およびポリ塩化ビニル製品中の可塑剤の調査

(平成 15 年 1 月 16 日受理)

阿部有希子^{*1,†} 杉田たき子^{*1} 和久井千世子^{*1} 新野 竜大^{*2}
四方田千佳子^{*1} 石 綿 肇^{*1} 棚 元 憲 一^{*1} 米 谷 民 雄^{*1}

Material Labeling of Soft Plastic Toys and Plasticizers in Polyvinyl Chloride Products

Yukiko ABE^{*1,†}, Takiko SUGITA^{*1}, Chiseko WAKUI^{*1}, Tatsuhiko NIINO^{*2}, Chikako YOMOTA^{*1},
Hajimu ISHIWATA^{*1}, Ken-ichi TANAMOTO^{*1} and Tamio MAITANI^{*1}

(^{*1}National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; ^{*2}Center of Food & Environmental Sciences, Tokyo Kenbikyō-in Foundation: 44-1, Nihonbashi Hakozaiki-cho, Chuo-ku, Tokyo 103-0015, Japan;

[†] Corresponding author)

We investigated the labeling and content of plasticizers of soft plastic toys. First, we investigated material labeling in 96 products purchased in fiscal years 2000 and 2001. Among these products, 43% of those purchased in fiscal 2000 and 68% of those purchased in fiscal 2001 were labeled. We then investigated the kinds and amounts of plasticizers in 73 soft polyvinyl chloride (PVC) toys. Three kinds of phthalates and six other kinds of plasticizers were detected in the soft PVC toys. Diisononyl phthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate, diisononyl adipate, and *O*-acetyl tributyl citrate were detected at high frequency, and in large amounts. The average total content of all plasticizers was 280 mg/g for the products purchased in fiscal 2000 and 227 mg/g for those in fiscal 2001. In fiscal 2001, antioxidants, 4-nonylphenol, and bisphenol A were investigated in addition to plasticizers.

(Received January 16, 2003)

Key words: ポリ塩化ビニル polyvinyl chloride; 玩具 toy; 可塑剤 plasticizer; フタル酸エステル phthalate; 表示 labeling

緒 言

プラスチックの可塑剤であるフタル酸エステルは、ポリ塩化ビニル (PVC) 製の軟質玩具や手袋、食品製造用ホースなどに高濃度で使用されている。しかし、フタル酸エステルは肝ガンの誘発および生殖・発生毒性が明らかとされており^{1)~3)}、2000 年 6 月、厚生省はフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP) を含有する PVC 製手袋の食品への使用を自粛するよう通知した⁴⁾。玩具については、1999 年 12 月、EU は予防原則の立場から 3 歳未満の乳幼児が口に入れるようにデザインされた PVC 製玩具にフタル酸ジイソノニル (DINP)、DEHP、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸イソデシル、フタル酸ジ(n-オクチル) を使用することを暫定的に禁止した⁵⁾。禁止措置は 3 か月ごとに見直されているが 2003 年 1 月現在も

継続されている⁶⁾。日本では 2000 年 4 月から、(社)日本玩具協会が 3 歳未満を対象とした口に入れて使用する玩具にはフタル酸エステルは使用しない、3 歳未満を対象とした玩具には素材を表示する、フタル酸エステル以外の可塑剤を使用する場合は「非フタル酸系可塑剤使用」と表示するとの自主規制を行っている。

これらのことから、玩具は PVC 素材から他の樹脂素材への切り替え、フタル酸エステルから他の可塑剤への変更、あるいは添加量の削減などの対応がなされているものと推察される。そこで、実態把握のために 2000 年度と 2001 年度の 2 か年にわたり、可塑剤が使用される可能性のある軟質プラスチック玩具を購入し、表示と素材に関する調査および PVC 製品については可塑剤の種類と含有量の調査を行ったので報告する。

[†] 連絡先

^{*1} 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上野賀 1-18-1

^{*2} 東京顕微鏡院食品環境科学センター: 〒103-0015 東京都中央区日本橋箱崎町 44-1

実験方法

1. 試 料

2000 年度は、2001 年 1 月に購入した軟質プラスチック製玩具 30 製品の表示と素材を調査し、PVC 製と判明

した 25 製品 28 検体について可塑剤の調査を行った。また、2001 年度は、同年 10, 11 月に購入した 66 製品の表示と素材を調査し、PVC 製と判明した 48 製品 55 検体を可塑剤の調査対象とした。試料の玩具は、対象年齢にかかわらず乳幼児が口に入れる可能性があると思われるものを、東京都および神奈川県玩具店、デパート、スーパーマーケットで購入した。

2. 試 薬

可塑剤、酸化防止剤、その他の化合物：和光純薬工業(株)製、関東化学工業(株)製、東京化学工業(株)製、アルドリッチ社製および加商(株)製

ヘキサシクロヘキサンおよび 2-プロパノール：HPLC 用、片山化学工業(株)製

フィルター：マイレックス LH13 (孔径 0.45 μm , 直径 13 mm) Millipore 社製

3. 装 置

ガスクロマトグラフ/質量分析計：ガスクロマトグラフ HP-6890, 質量分析計 HP-5973, コンピューター KayakXA 以上 Hewlett Packard 社製

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR): FTIR-8300 (株) 島津製作所製

4. GC/MS 測定条件

カラム：キャピラリーカラム DB-1 (長さ 5 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.1 μm), J&W Scientific 社製の長さ 30 m のカラムを 5 m に切断したもの。

カラム温度：50°C–20°C/min–300°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：He, 3.0 mL/min (1 psi 定圧)

注入量：1 μL , スプリットレス注入

イオン化電圧：70 eV, イオン加速電圧：1.9 kV

測定モード：SCAN (m/z 50~700)

5. 材質の鑑別

検体を約 1 cm 角に切り取り、全反射測定装置付き FT-IR に装着し、赤外吸収スペクトルを測定した。

6. 試験溶液の調製

試料の一部を細切し、その 0.5 g にシクロヘキサン-2-

プロパノール (1:1) 混液 10 mL を加え、37°C で一晩浸漬した。その一部をフィルター (マイレックス LH13) でろ過し、GC/MS により玩具中の可塑剤、酸化防止剤およびその他の化合物を同定・定量した。

結果および考察

1. 軟質玩具の素材表示の調査

軟質玩具における素材表示は、「PVC」、「PVC で非フタル酸系可塑剤使用」および PVC 以外の素材名が記されたものがあり、これらを玩具に表示されていた対象年齢別に Table 1 にまとめた。2000 年度は 30 製品中 13 製品 (43%) に、2001 年度は 66 製品中 45 製品 (68%) に素材表示が認められた。1998 年度の調査⁷⁾ では素材表示は 68 検体中 6 検体 (9%) であり、製品への素材表示が増えたのは 2000 年 4 月に実施された日本玩具協会の自主規制による効果と考えられる。特に、「非フタル酸系可塑剤使用」の表示は、2000 年度の 20% から 2001 年度は 32% へ増加し、PVC 以外の樹脂素材名の表示も 10% から 24% へと増加した。なお、表示されていた PVC 以外の樹脂素材名は、2000 年度はいずれも熱可塑性エラストマーであり、2001 年度はエチレン酢酸ビニルコポリマー、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、熱可塑性エラストマーおよびポリウレタンであった。「PVC」と樹脂素材が表示されていた製品は、2000 年度の 13% から 2001 年度は 12% と変化が小さかった。なお、「口に入れて使用する玩具」には、2000 年度、2001 年度ともに PVC 製品はなかった。

2. 試料中の可塑剤の種類と含有量

2.1 2000 年度の調査結果

PVC 製 25 製品 28 検体の調査結果を Table 2 に示した。フタル酸エステル類は DINP, DEHP, DBP の 3 種類が検出され、これら 3 種類の検出率は 64% であった。これらのうち、検出率が高かったのは DINP の 54% で、含有量は 6~396 mg/g, 平均 237 mg/g であった。DEHP の検出率は 32%, 含有量は 5~387 mg/g, 平均 214 mg/g であった。

Table 1. Material Labeling of Soft Plastic Toys (Fiscal Years 2000 and 2001)

Material labeling	Samples purchased in fiscal 2000				Samples purchased in fiscal 2001			
	Labeling of age			Total no. of samples (%)	Labeling of age			Total no. of samples (%)
	Less than 3 years	3 years and over	No labeling		Less than 3 years	3 years and over	No labeling	
No. of samples labeled								
PVC	3	1	0	4 (13)	0	4	4	8 (12)
PVC, non-phthalates	0	6	0	6 (20)	2	17	2	21 (32)
Other than PVC	3	0	0	3 (10)	11	3	2	16 (24)
Subtotal	6	7	0	13 (43)	13	24	8	45 (68)
No. of samples not labeled	0	11	6	17 (57)	2	13	6	21 (32)
Total	6	18	6	30 (100)	15	37	14	66 (100)

Table 2. Contents of Plastcizers in Soft PVC Toys (Fiscal Year 2000)

Product	Labeling	Phthalates (mg/g)				Non-phthalates (mg/g)					Total	
		DINP	DEHP	DBP	Total	DINA	DEHA	ATBC	TMPD	TOTM	Total	(mg/g)
Soft toy	1 ▲	275	nd	nd	275	nd	nd	nd	5	nd	5	280
	2 ▲	226	nd	nd	226	nd	nd	nd	37	nd	37	263
	3 ▲	nd	306	nd	306	nd	nd	nd	nd	nd	nd	306
	4 △	nd	nd	nd	nd	124	nd	99	nd	nd	223	223
	5 △	nd	nd	nd	nd	119	nd	98	nd	nd	217	217
	6 △	nd	nd	nd	nd	115	nd	73	8	nd	196	196
	7 △	nd	nd	nd	nd	113	nd	88	nd	nd	201	201
	8 △	nd	nd	nd	nd	106	nd	82	nd	nd	188	188
	9 △	nd	nd	nd	nd	nd	nd	182	nd	nd	182	182
	10 —	357	nd	nd	357	nd	nd	nd	nd	nd	nd	357
	11 —	344	nd	nd	344	nd	nd	nd	nd	nd	nd	344
	12 —	309	nd	nd	309	nd	nd	nd	nd	nd	nd	309
	13 —	274	nd	nd	274	nd	nd	nd	nd	nd	nd	274
	14 —	273	nd	nd	273	nd	nd	nd	nd	nd	nd	273
	15 —	nd	nd	nd	nd	205	nd	28	1	nd	234	234
	16 —	nd	nd	nd	nd	nd	nd	243	1	nd	244	244
	17 —	nd	nd	nd	nd	nd	nd	220	1	nd	221	221
Ball	1 —	351	7	1	359	19	nd	nd	nd	nd	19	378
	2 —	21	366	nd	387	nd	1	nd	14	nd	15	402
	3 —	nd	387	nd	387	nd	nd	nd	nd	nd	nd	387
Air inflation toy (Body)	1 ▲	6	255	nd	261	nd	24	nd	nd	35	59	320
	2 —	267	5	nd	272	nd	nd	nd	1	nd	1	273
	3 —	112	108	nd	220	nd	nd	nd	nd	nd	nd	220
	(Mouthpiece) 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	325	325	325
	2	396	nd	nd	396	nd	nd	nd	nd	nd	nd	396
	3	341	nd	nd	341	nd	nd	nd	nd	nd	nd	341
Others	1 —	nd	252	nd	252	nd	nd	nd	nd	nd	nd	252
	2 —	9	237	nd	246	nd	1	nd	nd	nd	1	247
Detection rate (%)		54	32	4	64	25	11	32	29	7	61	100
Average content		237	214	1	305	114	9	124	9	180	139	280

▲: Labeling on PVC; △: Labeling on non-phthalates; —: No labeling
nd<1 mg/g

フタル酸エステル類以外の可塑剤として、アジピン酸ジイソノニル (DINA), アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHA), クエン酸 *O*-アセチルトリブチル (ATBC), 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート (TMPD) およびトリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル) (TOTM) の5種類が検出された。このうち、検出率が高かったのは ATBC (32%), TMPD (29%) および DINA (25%) であり、平均含有量はそれぞれ 124, 9 および 114 mg/g であった。平均含有量では TOTM が 180 mg/g と最も高い値を示した。検出された可塑剤のうち、TOTM は塩ビ食品衛生協議会のポジティブリスト⁸⁾に収載されておらず、空気注入玩具から 35 mg/g, 同浮き輪の吸い口から 325 mg/g 検出された。ポジティブリストとは、食品容器などに使用しても安全が見込まれるとされている添加剤などをリストアップしたものである。なお、可塑剤総含有量は 182~402 mg/g, 平均 280 mg/g であった。

2.2 2001 年度の調査結果

PVC 製 48 製品 55 検体の調査結果を Table 3 に示した。検出されたフタル酸エステル類は DINP, DEHP, DBP

で、フタル酸エステル類の検出率は 69% であった。これらのうち、検出率が高かったのは前年度と同様 DINP の 60% で、含有量は 1~448 mg/g, 平均 196 mg/g であった。DEHP の検出率は 42%, 含有量は 1~426 mg/g, 平均 91 mg/g であった。

フタル酸エステル以外にも、DINA, DEHA, ATBC, TMPD, TOTM, ジプロピレングリコールジベンゾエート (DPGDB) の6種類が検出された。ATBC と DINA の検出率は前年度同様、33% および 25% であり、平均含有量はそれぞれ 110 および 86 mg/g であった。なお、可塑剤総含有量は 65~474 mg/g, 平均 227 mg/g であった。

DPGDB は空気注入玩具 2 検体から 74 および 80 mg/g 検出された。河村ら⁹⁾は 2000 年 7~9 月に購入した PVC 製手袋 4 検体中 2 検体から DPGDB を 188 および 95 mg/g 検出している。DPGDB は塩ビ食品衛生協議会のポジティブリスト⁸⁾に収載されておらず、米国 FDA においても PVC への添加は認められていない。

2.3 可塑剤の使用傾向

検出率が高く含有量の多い可塑剤は DINP, DEHP,

Table 3. Contents of Plasticizers in Soft PVC Toys (Fiscal Year 2001)

Product	Labeling	Phthalates (mg/g)				Non-phthalates (mg/g)							Total (mg/g)
		DINP	DEHP	DBP	Total	DINA	DEHA	ATBC	TMPD	TOTM	DPGDB	Total	
Mimic food	1 ▽	208	nd	nd	208	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	208
	2 △	69	nd	nd	69	nd	nd	63	nd	nd	nd	63	132
	3 —	242	nd	nd	242	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	242
Soft toy	1 ▲	334	nd	nd	334	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	334
	2 ▲	292	nd	nd	292	nd	nd	nd	27	nd	nd	27	319
	3 ▲	280	1	nd	281	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	281
	4 △	198	nd	nd	198	nd	nd	nd	2	nd	nd	2	200
	5 △	2	nd	nd	2	120	nd	75	nd	nd	nd	195	197
	6 △	1	nd	nd	1	nd	nd	25	128	nd	nd	153	154
	7 △	nd	nd	nd	nd	152	nd	122	nd	nd	nd	274	274
	8 △	nd	nd	nd	nd	138	nd	75	nd	nd	nd	213	213
	9 △	nd	nd	nd	nd	124	nd	80	nd	nd	nd	204	204
	10 △	nd	nd	nd	nd	124	nd	60	nd	nd	nd	184	184
	11 △	nd	nd	nd	nd	102	nd	82	nd	nd	nd	184	184
	12 △	nd	nd	nd	nd	56	nd	42	25	nd	nd	123	123
	13 △	nd	nd	nd	nd	3	nd	178	1	nd	nd	182	182
	14 △	nd	nd	nd	nd	nd	nd	250	nd	nd	nd	250	250
	15 △	nd	nd	nd	nd	nd	nd	144	47	nd	nd	191	191
	16 △	nd	nd	nd	nd	nd	nd	224	16	nd	nd	240	240
	17 △	nd	nd	nd	nd	nd	1	138	42	nd	nd	181	181
	18 —	404	14	nd	418	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	418
	19 —	258	1	nd	259	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	259
	20 —	238	1	nd	239	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	239
	21 —	188	nd	nd	188	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	188
	22 —	186	1	nd	187	19	nd	nd	nd	nd	nd	19	206
	23 —	nd	288	nd	288	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	288
Ball	1 ▲	376	2	nd	378	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	378
	2 ▲	nd	350	nd	350	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	350
	3 —	448	4	nd	452	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	452
	4 —	366	1	nd	367	nd	21	nd	nd	nd	nd	21	388
	5 —	290	nd	nd	290	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	290
	6 —	258	2	1	261	nd	3	nd	nd	nd	nd	3	264
	7 —	10	150	nd	160	nd	9	nd	nd	nd	nd	9	169
Air inflation toy (Body)	1 △	240	2	nd	242	nd	nd	nd	nd	1	nd	1	243
	2-1 △	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	nd	80	180	180
	2-2 △	nd	nd	nd	nd	96	nd	nd	nd	nd	74	170	170
	3 —	274	2	nd	276	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	276
	4 —	33	426	nd	459	nd	1	nd	14	nd	nd	15	474
	(Mouthpiece) 1	328	9	nd	337	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	337
	2	2	nd	nd	2	2	nd	214	nd	nd	nd	216	218
	4	200	nd	nd	200	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	200
	5 △	nd	2	nd	2	1	1	nd	nd	186	nd	188	190
Others	1-1 ▲	128	1	nd	129	nd	1	nd	nd	nd	nd	1	130
	1-2 ▲	14	124	nd	138	nd	9	nd	nd	nd	nd	9	147
	2 ▲	4	160	nd	164	nd	1	nd	nd	nd	nd	1	165
	3 ▲	3	124	nd	127	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	127
	4 △	nd	nd	nd	nd	172	nd	nd	11	nd	nd	183	183
	5 △	nd	nd	nd	nd	nd	nd	83	nd	nd	nd	83	83
	6 △	nd	nd	nd	nd	nd	nd	65	nd	nd	nd	65	65
	7-1	288	nd	nd	288	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	288
	7-2 —	nd	268	nd	268	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	268
	7-3	nd	166	nd	166	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	166
	8 —	196	nd	nd	196	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	196
	9 —	108	nd	nd	108	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	108
	10 —	nd	nd	nd	nd	nd	nd	65	nd	nd	nd	65	65
Detection rate (%)		60	42	2	69	25	16	33	18	4	4	60	100
Average content		196	91	1	225	86	5	110	31	94	77	118	227

▲: Labeling on PVC; ▽: Labeling on other than PVC; △: Labeling on non-phthalates; —: No labeling
nd < 1 mg/g

DINA, ATBC の 4 種類であった。DINP と DEHP はそれぞれ単独で用いられることが多いのに対し、DINA と ATBC は併用して用いられる場合が多く、2000 年度は DINA を含有する 7 検体中 6 検体 (86%) に、2001 年度は 14 検体中 9 検体 (64%) において ATBC が併用されており、DINA と ATBC の含有量は同程度のものが多かった。また、「PVC」と樹脂素材名が表示されていた製品では、2000 年度、2001 年度ともにすべてから DINP あるいは DEHP が検出され、両者の含有量は 2000 年度 6～306 mg/g、2001 年度 1～376 mg/g であった。

DBP は、ボールから検出されたが含有量は 1 mg/g と

少なく、可塑剤として添加されたものとは考えにくい。1998 年度の DBP の検出率は 22%、平均含有量 80 mg/g であった⁷⁾。新野ら¹⁰⁾ は 1999 年 11 月から 2000 年 2 月に購入した 22 製品中 3 製品から DBP を 39～118 mg/g 検出している。今回の調査では、DBP を添加したと推定される試料はなく、2000 年 4 月以降、DBP の使用を制限しているものと考えられる。また、使用頻度は低いものの、塩ビ食品衛生協議会のポジティブリスト⁸⁾ に収載されていない TOTM や DPGDB が検出されており、今後も新たな可塑剤が使用される可能性があると推察される。

Table 4. Contents of Other Additives in Soft PVC Toys (Fiscal Year 2001)

Product		Antioxidants ($\mu\text{g/g}$)			Others ($\mu\text{g/g}$)	
		Irganox 1076	BHT	Irgafos 168	NP	BPA
Mimic food	1	36	nd	nd	nd	nd
	2	nd	12	nd	nd	nd
	3	42	nd	nd	72	nd
Soft toy	1	nd	nd	nd	1,540	nd
	2	nd	nd	nd	2,292	nd
	3	nd	12	nd	1,688	nd
	4	nd	nd	nd	2,008	nd
	8	52	nd	nd	nd	nd
	9	52	nd	nd	nd	nd
	10	56	nd	nd	nd	nd
	11	nd	72	nd	nd	nd
	13	366	24	nd	nd	nd
	15	nd	nd	nd	2,708	nd
	17	nd	nd	nd	2,488	nd
	18	nd	nd	nd	212	nd
	19	nd	nd	nd	448	nd
Ball	20	56	nd	nd	nd	250
	23	nd	132	nd	nd	nd
	1	150	nd	nd	539	nd
	2	nd	184	nd	nd	nd
	4	nd	26	nd	nd	nd
Air inflation toy (Body)	5	58	156	nd	nd	nd
	6	nd	nd	nd	228	nd
	1	72	nd	nd	121	64
	2-2	80	nd	nd	nd	nd
	3	nd	nd	nd	132	nd
(Mouthpiece)	4	50	nd	nd	208	nd
	5	nd	nd	nd	254	1,340
Others	1-1	nd	28	nd	nd	nd
	1-2	nd	20	nd	nd	nd
	3	34	nd	nd	nd	nd
	4	nd	nd	nd	1,976	nd
	5	nd	172	nd	nd	nd
	6	nd	136	nd	nd	nd
	7-1	40	nd	nd	135	nd
	7-2	nd	34	nd	nd	nd
	7-3	40	34	nd	521	nd
	8	nd	nd	nd	88	nd
Detection rate (%)	10	nd	64	130	nd	nd
Average content		27	27	2	35	5
		79	74	130	929	551

nd < 10 $\mu\text{g/g}$

3. 可塑材調査結果の比較

3.1 可塑剤検出率

1998年度の調査における軟質PVC製玩具中のフタル酸エステルの検出率は100%であった⁷⁾が、今回の調査では、2000年度は64%、2001年度は69%と、1998年度と比較して減少していた。DINPの検出率は1998年度の71%から2000年度は54%、2001年度は60%と減少傾向にあった。一方、DEHPの検出率は1998年度の29%から、2000年度32%、2001年度42%と増加傾向を示した。しかし、軟質PVC製玩具中の可塑剤添加量は一般に数百mg/gとされており、2000年度ではDEHPが検出された9検体中2検体、2001年度では23検体中14検体が14 mg/g以下、それ以外は100 mg/g以上であった。これはDEHPを他の可塑剤に変更した際に、工場のラインや製造用器具などにDEHPが残存したことによる汚染と推察され、可塑剤としての使用頻度が増しているとは考えにくい。DEHPの含有量が15 mg/gを超える検体の場合の検出率は、2000年度25%、2001年度は16%となり、DEHPの使用も減少の傾向が見られた。

また、1998年度は、フタル酸エステル以外にアジピン酸エステルであるDEHAが4.4%の検体から検出されたが、2000年度および2001年度にはDEHAのほかにDINAが両年ともに25%の検体から検出された。以上より、軟質PVC製玩具中の可塑剤の種類は、フタル酸エステル類からDINAおよびその他の可塑剤に代替が進んでいることが明らかとなった。

3.2 可塑剤含有量

軟質PVC製玩具中の可塑剤総含有量の平均値は、1998年度291 mg/gで、2000年度も同程度の280 mg/gであったが、2001年度は227 mg/gと減少した。フタル酸エステル類の平均含有量も1998年度304 mg/g、2000年度305 mg/gと変化がなかったが、2001年度は225 mg/gと減少した。なかでも、DINPは1998年度の308 mg/gから、2000年度237 mg/g、2001年度の196 mg/gと年度ごとの減少が顕著であった。DEHPも平均含有量は1998年度162 mg/g、2000年度214 mg/g、2001年度は91 mg/gと減少が見られた。しかし、製造上の汚染と推察される、低濃度のDEHPを含有する検体を除くと、平均含有量は2000年度273 mg/g、2001年度は207 mg/gであった。

4. PVC製玩具中の酸化防止剤およびその他の化合物

2001年度に購入のPVC製玩具55検体について酸化防止剤、4-ノニルフェノール(NP)およびビスフェノールA(BPA)の分析を行い、検出された39検体の結果をTable 4に示した。検出された酸化防止剤はIrganox 1076、BHT、Irgafos 168の3種類であった。Irganox 1076の検出率は27%、含有量は34~366 $\mu\text{g/g}$ 、平均含有量は79 $\mu\text{g/g}$ 、HTの検出率は27%、含有量は12~184 $\mu\text{g/g}$ 、平均含有量は74 $\mu\text{g/g}$ であった。Irgafos 168は1検体からのみ、130 $\mu\text{g/g}$ 検出された。

NPは19検体から検出され、検出率は35%、含有量は72~2,708 $\mu\text{g/g}$ 、平均含有量は929 $\mu\text{g/g}$ であった。玩具中のNPに関して河村ら^{11), 12)}は、1996~98年購入の10検体中2検体から660, 1,600 (平均1,130) $\mu\text{g/g}$ 、1995~99年購入の10検体中3検体から392~1,300 (平均732) $\mu\text{g/g}$ 検出したと報告している。検出率、含有量ともに今回の結果と同程度であり、NPに関しては削減などの措置は取られていないものと推察された。また、BPAは3検体から検出され、含有量は64~1,340 $\mu\text{g/g}$ 、平均含有量は551 $\mu\text{g/g}$ であった。

5. 鑑別による材質の確認

素材表示のない製品あるいは疑義のある製品については赤外吸収スペクトル法による鑑別を行ったところ、2000年度購入の30製品中25製品および2001年度の66製品中48製品の素材はPVCであることが分かった。2000年度の素材表示のない17製品は、PVC製15製品とスチレンブタジエンゴム製2製品であった。PVC製15製品中12製品からはDINPあるいはDEHPが高濃度で検出された。また、2001年度の素材表示のない21製品はPVC製18製品、ポリエチレン製1製品、スチレンブタジエンゴム製1製品、ポリウレタン製1製品であった。PVC製18製品中17製品からDINPあるいはDEHPが高濃度で検出され、素材表示のない玩具では、フタル酸エステル類が高頻度で使用されていることが判明した。

2001年度の3歳未満対象で素材表示のなかった2製品の素材は、スチレンブタジエンゴム製とDINPを290 mg/g含むPVC製(ボール5)であった。2001年度の玩具では誤表示が3製品あり、ポリエチレンと表示された擬似食品1はDINPを208 mg/g含むPVC製であり、ソフトイ4と空気注入玩具1は「非フタル酸系可塑剤使用」と表示されていたが、DINPがソフトイ4では198 mg/g、空気注入玩具1では本体から240 mg/g、吸い口からは328 mg/g検出された。「非フタル酸系可塑剤使用」と表示されたソフトイ5と6からもDINPを2または1 mg/g検出したが、これらは製造過程における汚染と推察される。これらの生産国はいずれも中国であった。

結 論

玩具への素材表示は1998年度の9%から2001年度は68%と大きく増加した。特に、1998年度には口に入れて使用する玩具にDINPを含むPVC製品が使用されていたのに対し、2000年度、2001年度はPVC製品は市販されておらず、他の樹脂素材への切り替えが進んでいることが明らかとなった。また、2001年度はそれ以外の製品においてもPVC製以外の樹脂素材および「非フタル酸系可塑剤使用」の表示が増加した。

軟質PVC製玩具中の可塑剤は、1998年度はすべての玩具にフタル酸エステル類が使用されていたが、2000年度の調査では主にDINPを中心としたフタル酸エステル

類の使用が減少し、代わりに DINA や ATBC の使用が増加した。2001 年度は可塑剤の種類に大きな変化はなかったが、含有量の減少が認められた。

このように、1998 年度と 2000 年度において可塑剤の種類に大きな変化が見られたことは、日本玩具協会の自主規制の効果と考える。なお、厚生労働省は 2002 年 8 月 2 日付けで食品、添加物などの規格基準の一部を改正し、食品衛生法で規制するおもちゃについて『DEHP を原材料として用いた PVC を主成分とする合成樹脂を原材料として用いてはならない。乳幼児が口に接触することをその本質とするおもちゃには、DINP を原材料として用いた PVC を主成分とする合成樹脂を原材料として用いてはならない』とした¹³⁾。改正された規格基準は、平成 15 年 8 月 1 日から適用される。これによりさらに可塑剤の種類や PVC 以外の樹脂素材への切り替えが進むものと考えられるが、今後、代替品の安全性についても検討を要するものと思われる。

謝 辞

本研究は平成 12, 13 年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）「高分子素材からなる生活安全製品由来の内分泌かく乱化学物質の分析および動態解析」により行った。

文 献

- 1) Koizumi, M., Ema, M., Hirose, A., Hasegawa, R., 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).
- 2) Koizumi, M., Ema, M., Hirose, A., Kurokawa, Y., Hasegawa, R., 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).
- 3) Koizumi, M., Ohno, Y., Hirose, M., Ema, M., Inoue, T., Hasegawa, R., Toxicity evaluation of DINP and estimation of the tolerable daily intake. *Nihon Shokuhin Kagaku Gakkaishi* (Jpn. J. Food Chem.), **9**, 39-45 (2002).
- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知“塩化ビニル製手袋の食品への使用について”平成 12 年 6 月 14 日, 衛化第 31 号.
- 5) Official Journal of the European Communities, Commission Decision of 7 December 1999, Decision 1999/815/EC.
- 6) Official Journal of the European Communities, Commission Decision of 18 November 2002, Decision 2002/910/EC.
- 7) Sugita, T., Hirayama, K., Niino, R., Ishibashi, T., Yamada, T., Contents of phthalate in polyvinyl chloride toys. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **42**, 48-55 (2001).
- 8) 塩ビ食品衛生協議会編“塩化ビニル樹脂製品などの食品衛生に係わる自主規格—食品容器包装・器具並びにその他の製品—(JHP 規格改訂第 12 版)”塩ビ食品衛生協議会, 1999.
- 9) Kawamura, Y., Mutsuga, M., Wakui, T., Maitani, T., Identification of unknown substances in polyvinyl chloride gloves containing non-phthalate plasticizers. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **43**, 215-220 (2002).
- 10) Niino, T., Ishibashi, T., Itho, T., Sakai, S., Sugita, T., Ishiwata, H., Yamada, T., Onodera, S., Analysis of phthalate ester plasticizers in polyvinyl chloride children's toys, after 1998. *Nihon Shokuhin Kagaku Gakkaishi* (Jpn. J. Food Chem.), **8**, 194-199 (2001).
- 11) Kawamura, Y., Tagai, C., Maehara, T., Yamada, T., Additives in polyvinyl chloride and polyvinylidene chloride products. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **40**, 274-284 (1999).
- 12) Kawamura, Y., Maehara, T., Iijima, H., Yamada, T., Nonylphenol in food contact plastics and toys. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **41**, 212-218 (2000).
- 13) 厚生労働省医薬局食品保健部長通知“食品、添加物など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.