

おもちゃからのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

協力研究者 佐伯政信 千葉県衛生研究所

研究要旨 ポリ塩化ビニル（以下 PVC とする）には可塑剤としてフタル酸エステル類（以下 PAE とする）が使用されているものが多く、製品からの揮発・溶出等についても報告されている。

今回、乳幼児が口腔中に入れるおそれのある PVC 製おもちゃについて、溶出試験を行ったところ、軟質プラスチック製カラーボール等からフタル酸ジブチル等の PAE が人工唾液中に溶出することを確認した。

A. 研究目的

軟質性 PVC には可塑剤として PAE が添加されており、添加量として 50 % 近くになるものもある。乳幼児用のおもちゃにも PVC 製品は多いが、食品衛生法の基準には PAE は規定されていない。

そこで、PVC 製おもちゃに添加されている PAE の含有量および温水中に溶出する PAE 量を調査することにより、乳幼児の安全性の向上を図ることを目的とした。

B. 研究方法

a 調査対象試料

国立医薬品食品衛生研究所から送付されたおもちゃのうち、PVC 製品のおそれがあると思われた表 1 の 18 種類を調査した。

b 調査対象物質

PAE のうち表 2 の 20 物質とする。

ただし、DiNP は異性体の成分が異なるので、2 社の製品を使用した。

c 試薬および試液

PAE の標準試薬 21 種類（表 2 参照）をアセトンで希釈し標準原液とする。

NaCl, KCl, Na₂SO₄, NH₄Cl : 和光純薬工業(株) 製

乳酸、尿素 : 東京化成工業(株) 製

アセトン、n-ヘキサン、アセトニトリル : 和光純薬工業(株) 製

水 : MiLLiQ-PLUS (Millipore 社製) により製造した超純水を再蒸留した PAE フリーの水

そのほかの試薬および試液は全て、残留農薬試験用または特級を用いた。

d 装置および器具

ガスクロマトグラフ/質量分析計 : ガスクロマトグラフ GC17A, 質量分析計 QP5000 以上(株島津製作所製)

ガスクロマトグラフ : GC14AF/FID (株島津製作所製)

高速液体クロマトグラフ : Galiver UV-970 PU-960 日本分光(株) 製

e 測定条件

(A) GC/MS

カラム : DB-5 (0.25mm i.d. × 31m, 膜厚 1.5 μm)

カラム温度 : 50 °C 2分 → 20 °C/分 → 190 °C 1分 → 5 °C/分 → 280 °C 10分

気化室温度 : 280 °C インターフェイス温度 : 280 °C

検出器電圧 : 1.40kV

キャリアガス圧力 : 38kPa 2分

全流量 : 11.4ml/分

フローコントロール : SPLITTRES

(B) GC/FID

カラム : DB-1 (0.53mm i.d. × 15m, 膜厚 1.5 μm)

カラム温度：70 ° C 3 分 → 20 ° C / 分 →
200 ° C 1 分 → 18 ° C / 分 20 分
注入口温度：255 ° C 検出器温度：280 ° C
キャリアガス圧力：0.6 kg / cm²
フローコントロール：SPLITTRESS

(C) HPLC

測定波長：UV 225 nm
カラム：TSK-GEL ODS-80TS QA
4.6 *250 カラム温度：40 ° C
移動相：アセトリル 95% 流量：0.6 ml / 分

f 実験操作

(A) 確認試験

PVC 使用製品であることを確認するために、50 ° 温水中の加熱および燃焼試験を行った。

(B) 材質試験

試料を 5mm 片に細切し、0.50 g を採取のうえ、n-ヘキサン 100ml 中で 90 分浸透抽出する。抽出液を適宜希釈して GC/FID および GC/MS に注入した。

(C) 溶出試験

NaCl 4.5g, KCl 0.3g, Na₂SO₄ 0.3g, NH₄Cl 0.4g 乳酸 3.0g、尿素 0.2g を水に溶かして 1L とした人工唾液を用いて、別図の 3 とおりの溶出操作を行った。溶出後、必要に応じ濁りをろ過して HPLC に注入した。

C 結果および考察

a 確認試験

4 番のままごとセットを燃焼させたところ塩素臭を感知できなかった。ほかの 17 検体は塩素臭と推定したので材質試験を行った。

b 材質試験

表 3 のとおりであり、DBP、DEHA、DEHP、DNP、DiNP (2 種類) の 6 種類の PAE が検出された。

歯がためおよびソフトドール A, B, C, D, F からは DiNP が 12 ~ 38% 検出された。この結果はほかの報告¹⁾ による 17 ~ 33

% と同様な値であった。

ソフトドールの G の 18 からは DEHP が 1.8% および DNP が 5.7% 検出された。同一商品でも 13 からは不検出であり商品部品により異なった値を示した。

ボールの C と D は DBP が 12% ~ 16%、DEHA が 0.7%、DEHP が 25 ~ 32% と同様な傾向を示した。両試料とも極軟質性であり、試料同士で接着する傾向を示した。

ボール A は軟質性ではあるが C や D よりはやや硬い性状であった。そのためか DEHA は 1.3% とは C や D の 2 倍の値であるが、DBP は 3.3%、DEHP 1.3% とそれぞれ C と D の 1/4 および 1/2 であった。C では PAE の合計が 50% 前後であるが、軟質 PVC では使用量が 40 ~ 100%²⁾ という報告があり同様な値であると思われる。

チェアからは DEHA が 3.5%、DEHP が 26% 検出された。これは PVC 膜で作られており、膜状のカーテンやレインコート生地で使用されているという報告³⁾ があるので、同様の傾向と思われる。

C 溶出試験

(A) 静置試験

表 4-A のとおりでありボール以外からは検出されなかった。ボールからの検出も DBP のみであり、検出値は 2.10 ~ 3.33 μ g / cm² であった。

(B) 振とう試験

表 4-B のとおりである。ボールから DBP が 3.65 ~ 8.37 μ g / cm² および DEHP が 0.46 ~ 1.92 μ g / cm² 検出された。ソフトドールの B と F から DiNP が 0.12 ~ 2.20 μ g / cm² 検出された。ソフトドールの G からは DNP が 0.03 μ g / cm² 検出された。

(C) 超音波試験

表 4-C のとおりである。ボールから DBP が 5.31 ~ 9.58 μ g / cm² および DEHP が 1.85 ~ 6.99 μ g / cm² 検出された。振とう試験で不検出だったチェアからも DEHP が 0.10 μ g / cm² 検出された。

ソフトドールの G からは DEHP が $0.38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、DNP が $0.60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。DiNP が多くの検体から検出された。振とう試験で不検出であった楽器、がらがおよび歯がためからそれぞれ 1.55、3.02、 $1.45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。ソフトドール A、B、C、D、F、H から $0.31 \sim 6.41 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

溶出試験の結果、超音波溶出による溶出量が最も多かった。これは、検体内部から振動させるため、外部からの振動より検体への作用が大きいと思われる。材質試験で使用量が同程度にもかかわらず DBP および DEHP は、DiNP に比べて溶出頻度および溶出量も多い。これは、DBP および DEHP を同時に使用しているボールは DiNP を使用しているソフトドール等に比べて軟質であるので、表面性向上のための滑剤(流動パラフィン等)を使用しているもの⁴⁾と推定され。そのため滑剤ともに可塑剤も溶出するのではないかと考えられるが、検討を必要とする。

D まとめ PVCおもちゃからの PAE の溶出について調査および検討を行った。

a 材質試験で 20 物質の PAE の含有量を測定したところ DBP、DEHA、DEHP、DNP、DiNP の 5 物質が検出され、最大値は歯がためおよびソフトドール G における DiNP の約 38%であった。

b 24 時間静置の溶出試験では DBP のみが $2.10 \sim 3.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

c 24 時間振とうの溶出試験ではボールから DBP が $3.65 \sim 8.37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、DEHP が $0.46 \sim 1.92 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

ソフトドールからも DiNP が $0.12 \sim 2.20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。ほかのソフトドールからは DNP が $0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

d 超音波溶出試験ではほかの試験方法で不検出のソフトドールの検体からも DiNP が $1.61 \sim 6.41 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

e ボールがほかの方法より高い濃度が溶出した。DBP が $5.31 \sim 9.58 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であ

り、DEHP が $1.85 \sim 3.95 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

f 膜状製品であるチェアからも DEHP が $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

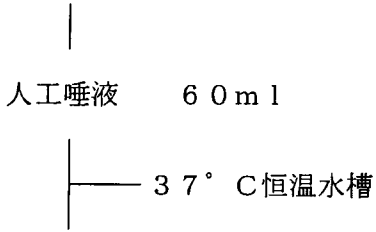
参考文献

- 1) 吉田昌史：図解「環境ホルモン」を正しく知る本 92-95 1998
- 2) 中條澄：エンジニアのためのプラスチック教本 96 1997
- 3) 片瀬隆雄：別冊化学 環境ホルモン&ダイオキシン 70-78 1998
- 4) 中條澄：エンジニアのためのプラスチック教本 117～122 1997

図1 溶出試験操作

A 静置試験

試料 3 cm × 5 cm

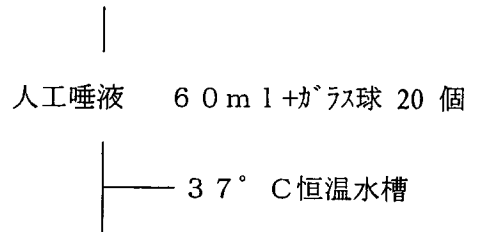


24時間静置

HPLC

B 振とう試験

試料 3 cm × 5 cm

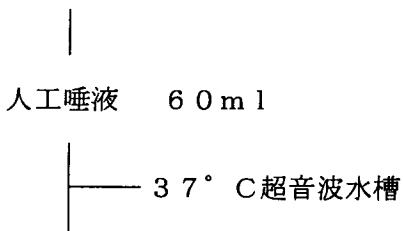


24時間振とう (90 回往復/分)

HPLC

C 超音波試験

試料 3 cm × 5 cm



10分間 46Hz 振動

HPLC

表 1 調査対象PVCおもちゃ

番 号	名 称
1	ソフトドール D
2	ストロー D
3	ソフトドール H
4	人形遊び
5	楽 器 A
6	がらがら A
7	歯がため
8	ボール C
9	ボール A
10	ボール D
11	チェア
12	人 形 F
13	ソフトドール G
14	ソフトドール F
15	ソフトドール A
16	ソフトドール C
17	ソフトドール B
18	ソフトドール G

表 2 調査対象 P A E

番号	日 本 名	報文中使用略称	標準品製造社
1	フタル酸ディメチル	DMP	和光純薬工業(株)
2	フタル酸ディエチル	DEP	関東化学(株)
3	フタル酸ディ-n-プロピル	DnPP	関東化学(株)
4	フタル酸ディ-イソ-ブチル	DiBP	関東化学(株)
5	フタル酸ディブチル	DBP	関東化学(株)
6	フタル酸ディ-n-ペンチル	DPeP	関東化学(株)
7	フタル酸ブチルベンチル	BBP	関東化学(株)
8	フタル酸ディシクロヘキシル	DCHP	関東化学(株)
9	フタル酸ディヘキシル	DHP	関東化学(株)
10	アジピン酸ディ-2-エチルヘキシル	DEHA	関東化学(株)
11	フタル酸ディ-2-エチルヘキシル	DEHP	関東化学(株)
12	フタル酸ディ-n-オクチル	DnOP	関東化学(株)
13	フタル酸ディノニル	DnNP	東京化成工業(株)
14	フタル酸ディ-イソ-オクチル	DiOP	関東化学(株)
15	フタル酸ディ-イソ-ノニル	DiNP	関東化学(株) 和光純薬工業(株)
16	フタル酸ディ-イソ-デシル	DiDP	和光純薬工業(株)
17	アジピン酸ディ-イソ-ノニル	DiNA	和光純薬工業(株)
18	フタル酸ディ-n-ヘキシル	DHxP	関東化学(株)
19	フタル酸ディ-トリ-デシル	DtDP	和光純薬工業(株)
20	フタル酸ディ-n-デシル	DnDP	和光純薬工業(株)

表3 材質試験結果

(単位：μg/g)

	検体名称	DBP	DEHA	DEHP	DNP	DiNP-K	DiNP-W
1	ソフトドールD	ND	ND	ND	ND	=====	349270
2	ストロー D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ソフトドールH	ND	ND	ND	ND	304510
5	楽器	ND	ND	ND	ND	321350
6	がらがら	ND	ND	ND	ND	208120
7	歯がため	ND	ND	ND	ND	=====	383220
8	ボール C	159440	6980	317610	ND	ND	ND
9	ボール A	32950	12700	145110	ND	ND	ND
10	ボール D	122220	6850	253220	ND	ND	ND
11	チェア	ND	35240	264340	ND	ND	ND
12	人形	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ソフトドールF	ND	ND	ND	ND	220300	=====
15	ソフトドールA	ND	ND	ND	ND	=====	156610
16	ソフトドールC	ND	ND	ND	ND	=====	127630
17	ソフトドールB	ND	ND	ND	ND	383620
18	ソフトドールG	ND	ND	17790	56980	ND	ND

DMP, DEP, DnPP, DiBP, DPeP, BBP, DCHP, DnOP, DnNP

DiOP, DiDP, DiNA, DHxP, DtDP, DnDPは全て不検出であった。

注：DiNPのKは関東化学製品、Wは和光純薬製品 (定量下限値：10 μg/g)

表4 溶出試験結果

4-A 静置試験

(単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	検体名称	DBP	DEHA	DEHP	DNP	DiNP-K	DiNP-W
1	ソフトドールD	ND	ND	ND	ND	====	ND
2	ストロー D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ソフトドールH	ND	ND	ND	ND	ND
5	楽器	ND	ND	ND	ND	ND
6	がらがら	ND	ND	ND	ND	ND
7	歯がため	ND	ND	ND	ND	ND	====
8	ボール C	3.33	ND	ND	ND	ND	ND
9	ボール A	2.10	ND	ND	ND	ND	ND
10	ボール D	3.25	ND	ND	ND	ND	ND
11	チェア	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	人形	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ソフトドールF	ND	ND	ND	ND	ND	====
15	ソフトドールA	ND	ND	ND	ND	====	ND
16	ソフトドールC	ND	ND	ND	ND	====	ND
17	ソフトドールB	ND	ND	ND	ND	ND
18	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND

(定量下限値: $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	検体名称	DBP	DEHA	DEHP	DNP	DiNP-K	DiNP-W
1	ソフトドールD	ND	ND	ND	ND	⋮	ND
2	ストロー D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ソフトドールH	ND	ND	ND	ND	ND	≡
5	楽 器	ND	ND	ND	ND	ND	≡
6	がらがら	ND	ND	ND	ND	ND	≡
7	歯がため	ND	ND	ND	ND	≡	ND
8	ボール C	8.37	ND	0.46	ND	ND	ND
9	ボール A	3.65	ND	0.95	ND	ND	ND
10	ボール D	7.21	ND	1.92	ND	ND	ND
11	チェア	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	人 形	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ソフトドールF	ND	ND	ND	ND	0.12	≡
15	ソフトドールA	ND	ND	ND	ND	⋮	ND
16	ソフトドールC	ND	ND	ND	ND	⋮	ND
17	ソフトドールB	ND	ND	ND	ND	⋮	2.20
18	ソフトドールG	ND	ND	ND	0.03	ND	ND

(定量下限値： $0.01\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	検体名称	DBP	DEHA	DEHP	DNP	DiNP-K	DiNP-W
1	ソフトドールD	ND	ND	ND	ND	⋯⋯⋯⋯	0.31
2	ストロー D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ソフトドールH	ND	ND	ND	ND	0.70	=====
5	楽 器	ND	ND	ND	ND	1.55	=====
6	がらがら	ND	ND	ND	ND	3.02	=====
7	歯がため	ND	ND	ND	ND	=====	1.45
8	ボール C	8.96	ND	3.95	ND	ND	ND
9	ボール A	5.31	ND	1.85	ND	ND	ND
10	ボール D	9.58	ND	6.99	ND	ND	ND
11	チェア	ND	ND	0.10	ND	ND	ND
12	人 形	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ソフトドールF	ND	ND	ND	ND	3.25	=====
15	ソフトドールA	ND	ND	ND	ND	⋯⋯⋯⋯	6.41
16	ソフトドールC	ND	ND	ND	ND	⋯⋯⋯⋯	1.61
17	ソフトドールB	ND	ND	ND	ND	⋯⋯⋯⋯	4.82
18	ソフトドールG	ND	ND	0.38	0.60	ND	ND

(定量下限値: $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)