# 厚生科学研究費補助金(生活安全総合研究事業) 協力研究報告

# 軟質ポリ塩化ビニル製玩具からのフタル酸エステル曝露量の算定 及び平成 12 年度購入玩具中の可塑剤の分析

分担研究者 石綿 肇 国立医薬品食品衛生研究所協力研究者 杉田 たき子、阿部 有希子

## 要旨

平成 10 及び 11 年度厚生省生活安全総合研究事業により以下の研究結果が得ら れたことから、我が国の乳幼児における軟質ポリ塩化ビニル(PVC)製玩具由来の フタル酸エステル類曝露量の算定を行った。 軟質 PVC 製玩具 58 製品のフタル 酸エステル類の実態調査によると、フタル酸エステル類の総含有量は 14 ~ 59 % (平均 34 %)で、最も使用頻度が高いものはフタル酸ジイソノニル(DINP)、つい でフタル酸ジ-(2-エチルヘキシル)(DEHP)であった。 乳幼児が玩具等を舐めた リロに入れたりする行動 (mouthing 行動)の観察結果、乳幼児における一日の総 mouthing 時間は平均 105.3 ± 72.1 分であったが、おしゃぶり玩具は PVC 製は製造 されてなく通常のおしゃぶりとは異なる挙動を示すことから mouthing 時間から除 くのが妥当であり、一日の mouthing 時間はおしゃぶり乳首時間を除いた mouthing 時間の平均値 73.9 ± 32.9 分間とした。 大人が PVC 製玩具(玩具 A、歯がため、 39 % DINP 含有)の試験片を口に入れ、唾液中に溶出した DINP を定量したとこ ろ、試験機関A(25名)の場合、13.7 ~ 240.4 μg /10cm²/h、平均 109.0 μg /10cm²/h であり、試験機関 B (12 名)は 13.2 ~ 137.3 µ g/10cm²/h、平均 68.5 µ g /10cm²/h の溶 出が認められた。いずれの場合も溶出量のバラツキが大きいことから、乳幼児の 一日摂取量を推定するための溶出量としては、機関Aと機関Bを合計した被験者 37 名による結果、すなわち平均値 92.4 μ g /10cm²/h を用いるのが妥当と考えた。

これらの実験結果、すなわち、おしゃぶり乳首を除いた mouthing 時間と玩具 A (歯固め、37名)の溶出結果を基に乳幼児の DINP の一日推定摂取量を算定したところ、点推定法による平均値は  $14.3~\mu~g/kg/day$ 、Monte Carlo 法による平均値は  $14.8~\mu~g~kg/day$  となった。この値は EU が設定した DINP の TDI  $150~\mu~g/kg/day$ の 10~%に相当した。また、DEHP が DINP と同量含まれ、同様に溶出するとした場合は我が国の TDI である  $40~\sim 140~\mu~g~/kg/day$  の  $37~\sim 11~\%$  に相当した。また、フタル酸エステルー日摂取量の 95~% パーセンタイル値は  $35.7~\mu~g/kg/day$  であり、下限値の  $40~\mu~g/kg~/day$  以上を摂取する乳幼児は 3.1~% であることが推定された。

# . 軟質 PVC 製玩具からのフタル 酸エステル曝露量の算定

# A. 研究目的

フタル酸エステル類は、生殖異常や肝臓、腎臓に対する影響が報告されており、内分泌かく乱作用や、発ガン性が疑われる物質もある。EU では 6 種類のフタル酸エステルについて TDI が設定されており、我が国でも本年(2000 年) 6 月にDEHP について 40~ 140 μ g/kg/dayのTDI が設定された。他方、乳幼児における玩具からのフタル酸エステル類の摂取量については、欧米においても種々の明査がなされており、オランダ、アメリカなどで、乳幼児の PVC 製玩具からのフタル酸エステル摂取量の推定が行われ、報告されている。

このような背景を踏まえ、平成 10年 度から厚生科学研究補助金により、我が 国の乳幼児における PVC 製玩具由来の フタル酸エステル類による曝露量を推定 するための研究が行われ、以下の研究結 果が報告された。 玩具に含有されるフ タル酸エステル類の種類、含有量、使用 頻度などの実態調査、 乳幼児が玩具類 等を舐めたり口に入れたりする行動 ( mouthing 行動 ) の観察による一日の mouthing 時間の測定、 PVC 製玩具試験 片を大人が口に入れ、軽く噛んだり、動 かしたりする chewing 試験による、唾液 中に溶出するフタル酸エステル類の量の 測定。平成 10 年度及び 11 年度研究報告 の 及び の結果を基に、統計処理を行 い、我が国の乳幼児が玩具から摂取する フタル酸エステル量を算定した。

## B. 研究方法

# 1. 摂取量の推定方法

6~10ヶ月児各5名計25名について一日の活動時間の行動をビデオカメラで撮影後、mouthing 行動を秒単位で測定し、一日の活動時間中の mouthing 時間を推計した。また、フタル酸エステル含有量の異なる3種類の玩具試験片を用いて、2研究機関(機関A:25名、機関B:12名)で大人のボランティアによるchewing 試験を実施し、唾液に溶出するフタル酸エステル量を測定した(以上は平成10、11年度の厚生科学研究報告による)。

フタル酸エステルの一日の推定摂取量の算定は、mouthing 時間と chewing による溶出量、それぞれの平均値及び変動係数を基に、 点推定法、 積の誤差法による 95 パーセンタイル、 Monte Carlo 法の 3 種類の統計手法を用いて行った。

# C. 研究結果

# 1. 軟質 PVC 製玩具中のフタル酸エステル類の含有量

平成 10 年 10 月におしゃぶり玩具、歯固め、ガラガラ、ままごと用疑似食品、ボール、浮き輪、ソフトトイなどの軟質 PVC 製玩具 58 製品を入手し、材質の各種フタル酸エステル類を定量した。そのまとめを示した。全ての製品からの最近ボール No.6 で玩具重量当たり 59 %、最低はソフトトイ No.5 の 14 %であり、40 %以上のものがおしゃぶり玩具、ままごと 疑似食品、ボール、ソフトトイなど 12

製品あった。検出されたフタル酸エステルは 5 種類、検出率が最も高かったのはフタル酸ジイソノニル(DINP)で、48 製品から検出され、検出率は83%、含有量は平均31%、最高58%であった。次いで、DEHPが15製品から検出され、検出率26%、含有量は平均21%、最高38%であった。そのほか、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジスクル酸ジブチル(DNP)及びフタル酸ジへプチル(DHP)が検出された。

このように軟質 PVC 製玩具のすべてに可塑剤としてフタル酸エステル類が添加されており、その含有量は、平均で34 %、最大 59 %であり、PVC 製手袋中のフタル酸エステル含有量(平均 35 %、最大 38 %)と同程度かそれ以上の含有量であった。また、最も検出率が高かったのは DINP であるが、2番目の DEHPは、EU 内を対象としたグリンピースの調査結果では検出率 13 %、アメリカでは3%であり、これらに比べ我が国での検出率は 26 %と高かった。

#### 2. 乳幼児の mouthing 時間の実態調査

 デオ記録に基づき被験児の mouthing 行動を秒単位で測定し、一日の活動時間中のmouthing 時間を推計した。なお、mouthing 行動は口に入れた対象により、おしゃぶり乳首、玩具、玩具以外の合成樹脂製品、その他(ヒモ、布等)及び指に分類した。おしゃぶり乳首とは、シリコンや天然ゴム製の哺乳びんの乳首と同じものをリングにとりつけたものである。PVC 製おしゃぶりは玩具に分類している。

一日の総 mouthing 時間の分布は図 1 - (1)に示したように、11.4 ~ 351.8 分と極めてバラツキが大きかったが、81 ~ 100分に最大分布があり、平均 mouthing 時間は 105.3 ± 72.1 (S.D.)分であった。月齢別の mouthing 内容と時間を図 1 - (2)に示したが、総 mouthing 時間は 8 及び 9 ヶ月児で長く、これは、特におしゃぶり乳首の使用の影響が大きかった。

一方、オランダの研究グループの報告 では、おしゃぶり乳首がシリコン樹脂製 や天然ゴム製がほとんどで PVC 製のは 市販されていないという理由から、 mouthing 時間からおしゃぶり乳首を口に した時間を除いている。そこでおしゃぶ り乳首を除いた mouthing 時間を求めると 平均 73.9 ± 32.9 分であった(図2-(1))。 我が国でも PVC 製のおしゃぶり乳首は 製造されてなく、おしゃぶり乳首を口に 入れている行動は通常の mouthing 時間行 動とは異なる挙動を示したことから、摂 取量の推定には、オランダと同様におし ゃぶり乳首を除いた mouthing 時間(平均 73.9 ± 32.9 分、最大 136.5 分)を用いる こととした。

# 3. ヒトの chewing による玩具から唾液 への DINP 溶出量

ヒト chewing 試験には、DINP 含有量が

平均含有量よりやや高めの歯固め(玩具 A、含有量 39 %) と最大値のおしゃぶ り玩具(玩具 B、58 %)及びガラガラ (玩具 C、38%)の3種類を用い、平 成 10、11 年に2機関で実施した。玩具 は表面積 15cm<sup>2</sup> の試験片とし、大人のボ ランティアが口に含み、軽く噛んだり、 舌で口中を転がす chewing 操作を行った。 この間、唾液は飲み込まないで、一定時 間(15分間)後に他の容器に移し取っ た。機関Bは同様の操作を4回繰り返し た。唾液は希釈あるいは抽出後、高速液 体クロマトグラフィーにより、DINP を 分析した。なお、試験片は 15 cm<sup>2</sup> で作成 したが、オランダ、アメリカでは子供の 口腔を考慮し、推定摂取量の算出は 10 cm<sup>2</sup> 当たりに換算しているため、それに 従った。

玩具 A の chewing 試験は 2 機関で行い、その結果を図 3 に示した。平成 11 年度に機関 A で行ったボランティア 25 名の溶出量は 13.7 ~ 240.5 µ g/10cm²/h (平均109.0 ± 55.5)(図 3 -(1))、機関 B で実施した平成 10 及び 11 年の結果を合わせた場合は 13.2 ~ 137.3 µ g/10cm²/h (平均68.5 ± 56.9)(図 3 -(2))、両機関の結果を合わせると 13.2 ~ 240.4 µ g/10cm²/h (平均92.4 ± 56.8)であった(図 3 -(3))。

玩具 B からの機関 B における平成 10年度の溶出量は 40.6 ~ 267.3 μ g /10cm²/(平均 166.4 ± 78.0)、11年度の溶出量は 28.4 ~ 99.3 μ g/10cm²/h (67.3 ± 26.9)、両年の合計は 28.4 ~ 267.3 μ g/10cm²/h (平均 107.0 ± 71.5)であった(図4-(1))、玩具 C の溶出量は 10.5 ~ 248.7 μ g/10cm²/h (平均 86.8 ± 83.0)であった(図5)。

各試料ともに溶出量の最小値と最大値の差が 10 倍から 25 倍と、極めてバラツキが大きかった。しかし、平均溶出量、標準偏差、最小・最大値は 3 試料とも非常に近似した値であった。

溶出量のバラツキが大きい原因を検討したところ、唾液の量や pH との関係は見られず、また、同一人物によのにewing 試験を 2 回繰り返したときのバラツキも小さかったことから、溶出量のの試験片の動き、すなわち個人のでの試験片の動き、すなわち個人のでいい。このことから実際に乳幼児がに具たって大きくバラつくものと考えられた。

乳幼児の一日摂取量を推定するための溶出量としては、機関 A と機関 B を合計した被験者 37 名による玩具 A の結果、すなわち平均値 92.4  $\mu$  g/10cm²/h(図3-(3))を用いるのが妥当ではないかと考えた。

4. 玩具からの DINP 一日摂取量の推定 玩具からのフタル酸エステル一日摂取 量は、玩具 A、 B 及び C の chewing によ る DINP 溶出量の平均値及び標準偏差と、 乳幼児の総 mouthing 時間及びおしゃぶり 乳首を除いた mouthing 時間から算出した。 摂取量の算出方法としては 点推定法、

積の誤差法則による 95 パーセンタイル、及び Monte Corlo 法の 3 種類の統計手法を用いた。なお、乳幼児の体重は、平成 2 年乳幼児身体発育調査結果の 50パーセンタイル値に基づく、3 ~ 10 ヶ月児の平均体重 7.96kg とした。

#### 点推定法

ヒト chewing による DINP 溶出量と mouthing 時間それぞれの平均値及び最大

値を用いて推定摂取量を計算し表 3 に示した。玩具いずれの平均溶出量を用いてもおしゃぶり乳首を除いた mouthing 時間に基づく推定摂取量は  $9.8 \sim 25.8 \mu \text{ g/kg}$  /day とほぼ近い値を示した。chewing 溶出試験で最も人数が多く、平均的な玩具 A ( n=37) を用いた平均値は  $14.3 \mu \text{ g/kg/day}$  を平均推定摂取量とすることが妥当であると考えられる。なお、総mouthing 時間に基づくと、玩具 A ( n=37) の平均推定摂取量は  $20.4 \mu \text{ g/kg/day}$  となる。また、考えられるワーストケースである最大摂取量は総 mouthing 時間の場合は  $177.1 \mu \text{ g/kg/day}$ 、おしゃぶり乳首を除くと  $68.7 \mu \text{ g/kg/day}$  となった。

積の誤差法則による 95 パーセンタイル

ヒト chewing による玩具 A、 B、 C からの DINP 溶出量と mouthing 時間のそれぞれの平均値と標準偏差値から 95 パーセンタイルを算出し、結果を表 4 に示した。なお、玩具 A の溶出量平均値は試験機関 A 25 名及び試験機関 A 25 名及び試験機関 A 25 名及び試験機関 B を合計した 37 名の結果を用い、玩具 B は試験機関 B の 2 年間の結果を用いた。おしゃぶり乳首を除いた mouthing 時間(73.9分)に基づくと玩具 A、 B、 C ともに  $36.0 \sim 43.1 \ \mu \ g/kg/day$  と近似した値が得られ、玩具 A ( n=37) の 95 パーセンタイルは  $36.0 \ \mu \ g/kg/day$  であった。

Monte Carlo 法

玩具 A からの溶出量 (37 名及び 25 名)と mouthing 時間の平均値及び標準偏差を用いて、Monte Carlo 法による統計処理を行い、推定摂取量の平均値、50、90、95 及び 99 パーセンタイル値を求めた (表 5 )。 お しゃ ぶ り 乳 首 を 除 く mouthing 時間とヒト chewing 37 名の溶出

量平均値による一日推定摂取量平均値は  $14.8 \pm 11.2 \mu \text{ g/kg/day}$ 、 $50 パセンタイル は <math>12.8 \mu \text{ g/kg/day}$  で  $50 パセンタイル 35.7 \mu \text{ g/kg/day}$  で あった。また、総 mouthing 時間から得られた平均値は  $21.4 \pm 24.7 \mu \text{ g/kg/day}$ 、 $95 パーセンタイルは 65.8 \mu \text{ g/kg/day}$ であった。

以上3種類の統計処理から得られた値を比較すると、平均摂取量は点推定法14.3 μ g/kg/day に対し、Monte Carlo 法は14.8 μ g/kg/day とほぼ一致しており、95パーセンタイル値も積の誤差法 36.0 μ g/kg/day に対し Monte Carlo 法では 35.7 μ g/kg/day と一致した値を示した。

これらの統計処理法では、Monte Carlo 法が最も現実に起こりうる状態を反映した統計処理法と考えられる。そこで、今回 Monte Carlo 法から得られた平均値 14.8 μ g/kg /day 及び 95 パーセンタイル値 35.7 μ g/kg/day を、我が国の乳幼児における PVC 製玩具からのフタル酸エステルの推定一日平均摂取量及び 95 パーセンタイル値とした。

オランダ、アメリカ、カナダにおける 推定一日摂取量を表 6 に、今回の得られ た我が国の推定一日摂取量を表 7 に示り た。これらと比較すると、おしれた場合と 首を除いた mouthing 時間を用いた場合の 平均値及び 95 パーセンタイル値はオーションダの推定値と非常に良く一致したであり ンダの推定値と非常に良くであると た、総 mouthing 時間を用いた場合であり 大値は各国の推定摂取量より少なかっ 最大値は日の推定摂取量よりの また。これらの推定値は妥当であると考える。

# D. 考察

95 パーセンタイル値について

欧米においては、乳幼児の玩具に使用されるフタル酸エステル類の評価について、平均値に加え、95パーセンタから値による検討も行っている。玩具からの極関量を考える場合には、玩具からの極いましたは考慮しなければならには、乳幼児が溶出量のの偏った対しなが溶出量の偏った時間が高ない。現まで表にあると考えられる。

曝露量が多いワーストケースの推定摂取量として、点推定法による最大値177.1 及び68.7 μ g/kg/day は発生する確率が極めて低く、過大推定値と言えよう。一方、積の誤差法と Monte Carlo 法における95 パーセンタイル値36.0 及び35.7 μ g/kg/ day は、十分に予測される摂取量と考えられる。そこで、高暴露における推定一日摂取量として、Monte Carlo 法による95 パーセンタイル値35.7 μ g/kg/dayを用いることが妥当と考える。

残留農薬や食品添加物などの評価においては、一般に各個人が毎日同じことも同一のもの)を摂るこよりであり、また摂取量が ADI よいであり、また摂取量が ADI よい場合が多く、平均値でかりは受けることは受けることは受けるとが表したがしたが見に近いである。 ではない ではない 高暴露の場合も十分に考慮する 必要がある。

## E.結論

我が国の乳幼児の PVC 製玩具由来の

フタル酸エステルの一日摂取量を算定したところ、平均一日摂取量は 14.8 ± 11.2 μ g/kg/day、95 パーセンタイル値は 35.7 μ g/kg/day となった。これは EU で定められている DINPの TDI 150 μ g/kg/dayの10 %及び 24 %に相当した。また、これらの値を DEHPの我が国の TDI 40 ~ 140 μ g/kg/day と比較すると、平均値の場合、TDI の下限値の 37 %、上限値の 11 %であり、95 パーセンタイル値の場合は TDIの下限値の 89 %、上限値の 26 %に相当した。また、下限値の 40 μ g/kg/day 以上を摂取する乳幼児は 3.1 %と推定された。

#### F. 研究業績

杉田たき子、平山クニ、新野竜大、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(2000)

# . 平成 12 年度購入玩具の可塑剤の分析

## 研究要旨

平成 13 年 1 月に購入した軟質 PVC 製玩具 25 製品 28 検体について、フタル酸エステル等可塑剤の実態調査を行い、平成 10 年度の調査結果と比較した。平成 10 年度に調査した玩具からはフタル酸エステル 5 種類とアジピン酸エステル 1 種類が検出されたが、今回はフタル酸エステル 3 種類 (DINP、DEHP 及びDBP)、アジピン酸エステル 2 種類 (アジピン酸ジ-(2- エチルヘキシル)(DEHA)及びアジピン酸ジイソノニル(DINA))、クエン酸アセチルトリブチル(ATBC)、トリメリット酸トリ-(2- エチルヘキシル)(TOTM)及び 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)計 8 種類が認められた。フタル酸エステル類の検出率は 100 %から 63 %に低下し、特に DINPの検出率が 83 %から 52 %に減少した。しかし、DEHP は検出率、含有量ともに前回と差は認められなかった。

#### A. 研究目的

乳幼児用玩具中のフタル酸エステル類の安全性が社会的問題となったことから、PVC製品から他の高分子材料への切り替え、可塑剤の変更あるいは添加量の削減等の対応がなされるものと推察された。そこで平成13年1月に市販製品を購入し、玩具類の材質試験を行い、平成10年度の調査結果との比較を行った。

#### B. 実験方法

# 1. 試料

2001年1月に玩具店、スーパーマーケット及びデパートで軟質玩具を購入し、その内PVCル製と判定された玩具25製品28検体を測定対象とした。これらは、ソフトトイ17製品、ボール2製品、浮き輪3製品6検体(本体部と吸い口部に分けて検体とした)、その他2製品であった。

#### 2. 試薬

フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、は和光純薬工業(株)製、関東化学工業(株)製、東京化成工業(株)製及びアルドリッチ社製の試薬を用いた。

アセトン、ヘキサン及びアセトニトリルは HPLC 用、片山化学工業(株)製を用いた。

トリメリット酸トリス-(2- エチルヘキシル)(TOTM、CASNo.3319-31-1)及び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、CAS No.6846-50-0)は東京化成試薬1吸を用いた。

#### 3.標準溶液の調製

フタル酸エステル類、アジピン酸エステル 類、TMPD 及び TOTM 50.0 mg はアセトン に溶解して 50 mLとし、1,000 μ g/mL の標 準原液を調整後、適宜希釈した。

## 4.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-5973 NETWORK、質量分析計 HP-6890 SERIES、コンピューター Vectra、Hewlett Packard 社製

#### 5. GC/MS 測定条件

カラム: キャピラリーカラム DB-1(内径 0.25 mm 、長さ 5 m 、膜厚 0.1  $\mu$  m)、 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 -20 /min-300 ( 10 min )

注入口温度: 250 、インレット温度: 280

キャリヤーガス: He 、3 mL/min (1 psi 定圧)

注入量:1 µ 1

イオン化電圧: 70 eV、イオン加速電圧: 1.9 kV

測定モード: SCAN、スキャンレンジ: 40 ~ 700 ( m/z )

#### 6.材質の判別

検体を約 1 cm 角に切り取り、全反射測定装置付きフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)に装着し、赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルを標準品スペクトルと比較し、材質を判別した。

#### 7. 材質試験溶液

PVC 製と判定された検体の一部を細切し、その 0.50 gを量り取り、アセトン 50 mLを加え、マグネチックスターラーで 1 時間攪拌した。室温で一夜放置し、 GC/MS 用抽出試験液とし、残存物質の検索、同定、定量を行なった。含有量が多いものについては、この抽出試験液をアセトニトリルで 10倍あるいは 100倍に希釈して、定量した。

#### C. 研究結果

# 1. 玩具の種類及び表示について

軟質玩具は平成 13年1月に都内のデ パート1ヶ所、玩具店2ヶ所及びスーパ ーマーケット 1ヶ所で 29 製品を購入し たが、うち 25 製品が PVC 製であった。 軟質 PVC 製品の種類はソフトトイ 17 製 品、ボール3製品、浮き輪3製品、その 他 2 製品であった。軟質 PVC 製品以外 に、オレフィン系エラストマー及び熱可 塑性エラストマーと表示されたものが3 製品あった。そのうち1製品は環境ホル モン(外因性内分泌撹乱化学物質)対策 商品と表示されていた。また、疑似食品 2種類は前回試験対象としたもので、 DINP が 36 及び 37 %検出された。本年 度購入した製品に材質表示はなかったが、 赤外吸収スペクトルで材質の確認を行っ たところスチレン-ブタジエンゴムと判 定された。PVC 以外の材質製品はいずれ もデパートで販売されていた。

平成 10 年度の玩具製品で材質表示があったのは 68 製品中 6 製品であったが、 平成 13 年 1 月に購入した 25 製品の内 10 製品に表示がなされていた。

# 2. 玩具中のフタル酸エステル類含有量

25 製品の玩具のうち、浮き輪 3 種類は吸い口部分と本体部に分けて材質試験を行い試験対象は 28 検体とした。軟質PVC 製玩具から検出されたフタル酸エステルは DINP、DEHP 及び DBP の 3 種類であった。これらのフタル酸エステルは18 検体から検出され検出率は62.1 %(表2)、フタル酸エステル類含有量合計は22.0~39.6 %、平均30.5 %であった。3 種類のフタル酸エステルのうち、最も検出率が高かったのは DINP の51.7 %であった。DINP の含有量は0.6~39.6

%、平均 23.7 %であった。ただし含有量が 1 %を越えた場合(平成 10 年度と同等)の検出率は 44.8 %、平均含有量は 29.4 %となった(表 3)。また、DEHPは 9 検体から検出され、検出率は 32.1 %、含有量は 0.5 ~ 38.7 %、平均 21.4 %であった。含有量が 1 %を越えた場合の検出率は 25.0 %、平均含有量は 27.3 %であった。製品の種類で比べると、ソフトトイ 17 検体からは DINPが 7 検体から22.6 ~ 35.7 %、DEHPが 1 検体から 30.6 %検出され、いずれも単独で用いられていた。

DBP はボール、浮き輪-1 の本体部及び吸い口部から検出されたが、いずれも0.07 %以下と少なく、可塑剤として添加したものとは考えにくい。

# 3. フタル酸エステル以外の可塑剤及び 可塑剤総含有量

フタル酸エステル以外の可塑剤は、DEHA、DINA、ATBC、TOTM 及び TMPDの5種類が検出された。DEHA、DINA、ATBC 及び TMPD は食品用 PVC 製品の製造に用いる可塑剤のポジティブリストに収載されているものである。しかし、TOTM は収載されてなく、耐熱性があるので電線やフィルムなどに用いられ、また TMPD は一次可塑剤と使用されるものである。

フタル酸エステル以外の可塑剤は 17 検体で検出され、検出率は 60.7 %、含 有量は 0.1 ~ 32.5 %、平均 13.9 %であっ た。検出率はフタル酸エステルの 64.3 %と同程度であったが、含有量平均はフ タル酸エステルの半分程度であった。

アジピン酸エステルのうち、DEHA はボール、浮き輪など 6 検体から検出されたが、浮き輪の 2.4 % 以外はいずれも

0.11 %以下と低量であった。DINA はソフトトイ 6 製品から 10.6 ~ 20.5 %、ボール-1 から 1.87 %検出され、平均含有量は 11.4 %であった。これら 6 製品はいずれも ATBC と併用されていた。また、製造メーカーはソフトトイ-1 は A 社、それ以外は B 社であった。

ATBC はソフトトイのみ 9 検体から 2.8 ~ 24.3 % 検出され、平均含有量は 11.4 %であった。その他に TOTM が浮き輪-2 から 3.5 %、浮き輪-2 の吸い口から 32.5 % 検出された。TMPD はソフトトイ、ボール、浮き輪から 0.1 ~ 3.7 % 検出され、検出率 28.6 %、平均含有量は 0.8 %と少なかった。

総可塑剤含有量は 18.2 ~ 40.2 %、平均含有量は 28.0 %であった。ボールの含有量は 37.8 ~ 40.2 %とソフトトイに比べて多かった。

#### 4. 平成 10 年度調査結果との比較

フタル酸エステルの検出率は前回 100 %であったのに対して、今回の調査結果 では、62 %と減少した(表 4 )。特に、 DINP の検出率は 82 %から 54 %(含有量 1 %以上の場合 46 %)と低下したが、 DEHP の検出率は前回 26 %、今回は 32 %(含有量 1 %以上の場合 25 %)であり 大きな変化はなかった。

前回検出された可塑剤はフタル酸エステル 5 種類と DEHA であったが、今回はフタル酸エステル 3 種類、アジピン酸エステル 2 種類の他に ATBC、TOTM 及びTMPD の 8 種類が検出された。また、前回の調査ではソフトトイ 25 検体中 22 検体から DINP が検出され、DINA は検出されてないことから、ソフトトイに使用していた DINP を DINA と ATBC に切り替えたものと考えられた。フタル酸エス

テルから他の可塑剤へ切り替えが進んだことが示されたが、TOTM や TMPD の毒性に関する情報を調べる必要がある。

軟質玩具製品の内、ままごと遊び用の 疑似食品玩具は前回 20 製品を入手でき たが、今回は 2 製品と少なかった。これ ら 2 製品は材質表示はなかったものの赤 外スペクトルにより、材質はいずれもス チレンブタジエンゴムと判明され、今回 PVC 製疑似食品玩具は入手できなかった。

可塑剤総含有量の平均は 28.0 %で、前回の調査結果 34 %に比べてやや少なくなった。また前回の調査では 40 %以上を含有する製品が軟質 PVC58 製品中12 製品あったが、今回の調査結果で 40 %を越えたのは1製品のみと少なかった。

#### D. 考察

3、4ヶ月の乳幼児を対象とした歯固 めやおさわり玩具の他に人形、疑似玩具 の一部が軟質 PVC 以外のオレフィン系 エラストマーやスチレンブタジエンゴム 等に切り替えられており、一部の玩具メ -カーが迅速に対応していることが分か った。また、デパートやスーパーマーケ ットでは軟質 PVC 製玩具製品が非常に 少なくなっており、フタル酸エステルを 含有する玩具の販売を規制しようとする 配慮が窺われた。玩具協会では平成 12 年4月から3才未満の乳幼児を対象とし た玩具について、材質表示を義務づけて おり、これに違反したものはなかったが、 半分以上の製品に材質表示はなかった。 しかし、一部の製品には材質及び可塑剤 名の表示も認められた。

フタル酸エステル類の検出率が 62 % に減少したが、これは DINP が DINA 及 び ATBC に変更されたもので、DEHP の 検出率はほとんど変化はなかった。

#### E.結論

平成 13 年 1 月に購入した軟質 PVC 玩具 25 製品 28 検体について、フタル酸エステル及びその他の可塑剤の実態調査を行ったところ、フタル酸エステル 3 種類(DINP、DEHP、DBP)、アジピン酸エステル 2 種類(DEHA、DINA)、ATBC の他に TOTM と TMPD 計 8 種類が検出された。フタル酸エステルの検出率は 62 %であり、平成 10 年度の調査結果(検出率 100%)と比較して減少した。特に、DINPの検出率が低下したが、これは ATBC やDINA に変更されたものと推察されたが、DEHP の検出率、含有量は前回と同様の結果であった。