

## 資料

# 容器包装、玩具（おもちゃ）のフタル酸エステル類調査結果

平川博仙・村田さつき・新谷依子・芦塚由紀・梶原淳睦

福岡県では平成 15 年度から平成 20 年度まで、合成樹脂製乳児用食器 15 件及び乳児用玩具 15 件、計 30 件についてフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）を検査対象とした材質試験及び溶出試験を実施した。その後、平成 23 年度から平成 25 年度まで、毎年 5 件、計 15 件のおもちゃのフタル酸エステル類（6 種）の検査を実施した。その結果、すべて規格適合であった。

[キーワード：容器包装、玩具、ポリ塩化ビニル、フタル酸エステル類]

## 1 はじめに

平成 14 年 8 月 2 日通知（食発第 0802005 号）以降に、器具及び容器包装、おもちゃにフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）を原材料として用いたポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂を用いてはならないこととされ、合成樹脂製乳児用食器、玩具の材質試験及び溶出試験を行うこととなった。また、乳児用向けのおもちゃのうち、口に接触する可能性のあるものの基準が変わったため、平成 22 年 9 月 6 日通知（食安発 0906 第 4 号）により、おもちゃにおけるフタル酸エステル類の試験を行うこととなった。

## 2 実験方法

### 2・1 材料

福岡県では平成 15 年度から平成 20 年度まで、合成樹脂製乳児用食器 15 件及び乳児用玩具 15 件、計 30 件についてフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）を検査対象とした材質試験及び溶出試験を実施した。その後、平成 23 年度から平成 25 年度まで、毎年度 5 件、計 15 件のおもちゃのフタル酸エステル類（6 種）の検査を実施した。

### 2・2 試薬及び標準品

フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）を 97 %以上含むもの  
食品分析用 6 種フタル酸エステル類混合標準液  
（関東化学株式会社製）

フタル酸ジ-n-ブチル

フタル酸ベンジルブチル

フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）

フタル酸ジ-n-オクチル

フタル酸ジイソノニル

フタル酸ジイソデシル

### 2・3 試験溶液の調整

#### 1) 材質試験

① 細切試料 1.0 g を 100 mL の三角フラスコに正確に量

りとする。

② アセトン／ヘキサン混液（3:7）30 mL を加える。

密栓をして約 37 °C で時々振りながら、一夜放置。

③ 冷後、ろ過、ろ液及び洗液を 50 mL のメスフラスコに入れ、アセトンを加えて 50 mL とし、試験溶液とする。

④ 試料を入れずに、上記と同様の操作を行い、空試験溶液とする。

#### 2) 溶出試験

① 試料 1 cm<sup>3</sup> につき 2 mL の割合の n-ヘプタンを用い、25 °C に保ちながら、14 時間放置。

② 試料を入れずに、上記と同様の操作を行い、空試験溶液とする。

#### 3) フタル酸エステル類の試験

① 細切試料 1.0 g を 10 mL の三角フラスコに正確に量りとする。

② アセトン／ヘキサン混液（3:7）50 mL を加える。密栓をして約 40 °C で時々振りながら、一夜放置。

③ 冷後、ろ過、ろ液及び洗液を 100 mL のメスフラスコに入れ、アセトンを加えて 100 mL とし、試験溶液とする。

④ アセトン／ヘキサン混液（3:7）10 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングしたアルミナミニカラム（Sep-Pak Vac Alumina A 6 cc/500 mg）に上記の試験溶液 1 mL ヘキサンを負荷し、ヘキサン 10 mL で洗浄後、アセトン 10 mL で溶出する。

⑤ 溶出液は減圧乾固し、内標 100 ng/mL アセトン溶液 1 mL を加え溶解させ、GC/MS 検液とする。

⑥ 試料を入れずに、上記と同様の操作を行い、空試験溶液とする。

⑦ 100 µg/mL 標準液 0.5 mL を添加回収用合成樹脂試料に添加し、検体と同様の操作を行い、添加回収試験溶液（最終濃度 500 ng/mL）とする。

## 2・4 GC-MS装置（分析条件）及び検量線の作成と確認方法

### 1) 材質試験及び溶出試験

(分析条件)

測定機器：GC/MS HP6890/5973

カラム：DB-5MS、0.25 mm i. d. x 15 m 膜厚：0.1 μm

カラム温度：50 °C (1 min) 保持 20 °C/min 昇温し 300 °C

注入口温度：250 °C

検出器：MS, scan モードでデータを取り込み、質量数 149 で定量する。

キャリアーガス：ヘリウム

(検量線の作成と確認方法)

フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)のピークが約 10 分で確認できるようにする。

材質試験の検量線は 10-50 μg/mL で、定量下限値は 0.05 % である。

溶出試験の検量線は 1-50 μg/mL で、定量下限値は 1 μg/mL である。

### 2) フタル酸エステル類の試験

(分析条件)

測定機器：GC/MS/MS Varian1200

カラム：DB-5MS、0.25 mm i. d. x 30 m 膜厚：0.1 μm

カラム温度：50 °C (1min) 保持、30 °C/min 昇温し 280 °C、次に 15 °C/min 昇温し 310 °C (4min) 保持

注入口温度：250 °C

検出器：MS、SIM モード

モニター質量数：105 (定量時の内標)、149、279、293、307

内標として Benzyl Benzoate (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) を用いる。

(検量線の作成と確認方法)

検量線は 100-1000 ng/mL で、定量下限値は 0.01 % である。

食品衛生法では、材質中のフタル酸エステル類は 0.1 % 以下でなくてはならないとされている。これを超えるときは、GC/MS で当該ピークのマススペクトルとフタル酸エステル標準溶液のマススペクトルが一致することを確認する。

## 3 結果及び考察

合成樹脂製乳児用食器について材質試験結果を表 1 に溶出試験結果を表 2 に示した。いずれも不検出であり規格適合であった。

乳児用玩具について材質試験結果を表 3 に溶出試験結果を表 4 に示した。平成 16 年度のボール 1 件から 8.1 %、平成 18 年度のおもちゃ 1 件から 27.6 % 検出された。溶出試験結果では 2 件とも不検出であった。このことにより 2 件とも溶出しないように加工されていることが判明し、規格適合となった。

表 1 材質試験結果（合成樹脂製乳児用食器）

検査年度	件数	検査結果
平成15年度	3件(ほ乳瓶2, 皿1)	不検出
平成16年度	3件(皿3)	不検出
平成17年度	2件(皿2)	不検出
平成18年度	2件(容器2)	不検出
平成19年度	2件(容器1, 用具1)	不検出
平成20年度	3件(容器2, 用具1)	不検出
合計件数	15件	
不検出 (0.05%以下)		

表 2 溶出試験結果（合成樹脂製乳児用食器）

検査年度	件数	検査結果
平成15年度	3件(乳瓶2, 皿1)	不検出
平成16年度	3件(皿3)	不検出
平成17年度	2件(皿2)	不検出
平成18年度	2件(容器2)	不検出
平成19年度	2件(容器1, 用具1)	不検出
平成20年度	3件(容器2, 用具1)	不検出
合計件数	15件	
不検出 (1 μg/mL)		

表 3 材質試験結果（乳児用玩具）

検査年度	件数	検査結果
平成15年度	2件(ボール)	不検出
平成16年度	2件(おもちゃ1, ボール1)	ボールから8.1%検出
平成17年度	3件(おもちゃ2, はがため1)	不検出
平成18年度	3件(おもちゃ2, はがため1)	おもちゃ1件から27.6%検出
平成19年度	3件	不検出
平成20年度	2件	不検出
合計件数	15件	
不検出 (0.05%以下)		

表 4 溶出試験結果（乳児用玩具）

検査年度	件数	検査結果
平成15年度	2件(ボール)	不検出
平成16年度	2件(おもちゃ1, ボール1)	不検出
平成17年度	3件(おもちゃ2, はがため1)	不検出
平成18年度	3件(おもちゃ2, はがため1)	不検出
平成19年度	3件	不検出
平成20年度	2件	不検出
合計件数	15件	
不検出 (1 μg/mL)		

表 5 おもちゃにおけるフタル酸エステル類試験結果

検査年度	件数	検査結果
平成23年度	5件(おもちゃ)	不検出
平成24年度	5件(おもちゃ)	不検出
平成25年度	5件(おもちゃ)	不検出
合計件数	15件	
不検出 (0.01%以下)		

おもちゃにおけるフタル酸エステル類の試験の結果は、すべて不検出であり規格適合であった。(表5)