

食安発 0906 第 5 号

平成 22 年 9 月 6 日

(最終改正 食安発 0812 第 2 号 平成 23 年 8 月 12 日)

各 検疫所長 殿

医薬食品局食品安全部長

(公印省略)

おもちゃにおけるフタル酸エステルの試験法について

食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件（平成 22 年厚生労働省告示第 336 号）が本日公布され、その内容については本日付け食安発 0906 第 2 号をもって通知したところであるが、これに関連して、今般、フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジイソデシル及びフタル酸ジ-n-オクチルの 6 種類のフタル酸エステルに係る試験法について、別添のとおり定めたので、関係者への周知方よろしく願います。

おもちゃの可塑化された材料における 6 種類の

フタル酸エステル試験法

1. 装置

ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC/MS) 又は水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) を用いる。

2. 試薬・試液

(1) フタル酸エステル標準品

フタル酸ジ-n-ブチル $C_6H_4[COO(CH_2)_3CH_3]_2$

本品はフタル酸ジ-n-ブチル 97%以上を含む。

フタル酸ベンジルブチル $C_6H_4(COOCH_2C_6H_5)COO(CH_2)_3CH_3$

本品はフタル酸ベンジルブチル 95%以上を含む。

フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) $C_6H_4[COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$

本品はフタル酸ビス(2-エチルヘキシル) 97%以上を含む。

フタル酸ジ-n-オクチル $C_6H_4(COO(CH_2)_7CH_3)_2$

本品はフタル酸ジ-n-オクチル 97%以上を含む。

フタル酸ジイソノニル $C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$

本品はフタル酸ジイソノニル 96%以上を含む。

フタル酸ジイソデシル $C_6H_4(COOC_{10}H_{21})_2$

本品はフタル酸ジイソデシル 97%以上を含む。

(2) 標準溶液

- ①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標準原液 フタル酸エステル標準品各 10.0mg をそれぞれアセトンで溶解して 100ml とする (100 μ g/ml)。
- ②フタル酸エステル標準溶液 (GC/MS 用) 6 種類のフタル酸エステル標準原液各 1ml を混合し、アセトンを加えて 100ml とする (各 1 μ g/ml)。
- ③フタル酸エステル標準溶液 (GC-FID 用) 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)及びフタル酸ジ-n-オクチル標準原液各 1ml を混合しアセトンで 10ml としたものの、フタル酸ジイソノニル標準原液 1ml をアセトンで 10ml としたものの、フタル酸ジイソデシル標準原液 1ml をアセトンで 10ml としたものの 3 種類をフタル酸エステル標準溶液とする (各 10 μ g/ml)。

3. 試験溶液の調製

試料を細切又は粉碎してその1 g を正確に量り、100 ml の共栓付三角フラスコに入れる。アセトン及びヘキサンの混液(3 : 7) 50 ml を加えて密栓をし、振り混ぜたのち40℃で一晩放置する。冷後、ろ紙を用いてろ過し、ろ液及びアセトンによる洗液を100 ml のメスフラスコに入れ、アセトンを加えて100 ml としたものをGC-FID用試験溶液とする。さらに、この液をアセトンで10倍希釈したものをGC/MS用試験溶液とする。

4. 操作法

(1) 定性試験

GC/MS または GC-FID の下記の操作条件で、対応する試験溶液及びフタル酸エステル標準溶液をそれぞれ1 μl ずつ用いて試験を行い、試験溶液のクロマトグラムのピークの検出時間とフタル酸エステル標準溶液のクロマトグラム中のフタル酸ジ-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及びフタル酸ジイソデシルの各ピークの検出時間及びそれぞれのピーク形状を比較する。なお、GC/MS ではイオンクロマトグラム、GC-FID ではガスクロマトグラムをクロマトグラムとする。

(2) 定量試験

試験溶液のクロマトグラムのピークの検出時間と標準溶液のクロマトグラムのいずれかのピークの検出時間及びピーク形状が一致するときは次の試験を行う。

(1) 定性試験の操作条件の下で得られた試験結果を基とし、試験溶液中の当該フタル酸エステルのピーク面積を測定するとき、その面積は、標準溶液中の当該フタル酸エステルのピーク面積より大きくてはならない。

これに適合するとき、試料中の当該フタル酸エステル量は0.1%以下となる。

(3) 確認試験

GC-FID を用いて(1)定性試験及び(2)定量試験を行い、試験に適合しなかった場合には、GC/MS を用いて(1)定性試験を行い、試験溶液中の当該化合物のピークと標準溶液のピークの検出時間及びピーク形状が一致することを確認する。

操作条件

カラム: 内径 0.25mm、長さ 30m のヒューズドシリカ製の細管に、ガスクロマトグラフ用の 5%フェニルシリコン含有メチルシリコンを 0.25 μm の厚さでコーティングしたもの。

カラム温度: 100°Cから毎分 20°Cで昇温し、320°Cに到達後 10 分間保持する。

試験溶液注入口温度: 250°C

検出器: 280°Cで操作する。GC/MS の場合は定量用イオンとして、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジルブチル及びフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)は質量数 149、フタル酸ジ-n-オクチルは質量数 279、フタル酸ジイソノニルは質量数 293、フタル酸ジイソデシルは質量数 307 を用いる。

キャリアーガス: ヘリウム又は窒素を用いる。フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)が約 10 分で流出する流速に調節する。

5. 留意点

- (1) フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)は環境中にも存在することから、空試験として試料を入れないで同様な操作を行い、空試験溶液中にこれらのピークが検出される場合には、その面積がそれぞれの標準溶液のピーク面積の 1/10 以下であることを確認する。これを超える場合には溶媒を新しいものに交換するなどにより、1/10 以下とした後に試験を行うことが望ましい。
- (2) GC-FID ではフタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニルおよびフタル酸ジイソデシルの保持時間が近く、ピークの一部が重なる。そのため、3 種類の標準溶液として分けて調製する。
- (3) 測定対象試料に設定されている規格がフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジルブチル及びフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)のみの場合には、その 3 種類のみを含有する標準溶液を用いればよい。
- (4) テレフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)はフタル酸ジ-n-オクチルと保持時間が近く、質量数 279 のフラグメントイオンを有するため、誤認しやすいので注意する。フタル酸ジ-n-オクチルの保持時間にピークが検出された場合は、GC/MS で SCAN モードによる測定を行い、標準溶液のマスペクト

ルと比較して同定する。またはテレフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)とフタル酸ジ-n-オクチルの保持時間が異なるようにカラム温度等を変更した操作条件で測定を行う。以下に操作条件の一例を示す。

カラム温度：50℃で1分間保持した後、毎分20℃で昇温し、200℃に到達後毎分10℃で昇温し、320℃に到達後10分間保持する。

キャリアーガス：ヘリウム又は窒素を用いる。フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)が約15分で流出する流速に調節する。

(5) クロマトグラム上に妨害ピークが検出され、試験が困難な場合は、精製等の操作により、妨害ピークの原因となる化合物を取り除いた後に、GC/MSにより定性試験および定量試験を行うこと。ただし、精製等の操作における回収率、再現性等に問題がないことを確認すること。以下にゴムにおける妨害ピーク除去のための操作の一例を示す。

GC-FID用試験溶液1mlを40℃以下で減圧濃縮後、ヘキサン2mlを加えて溶解する。この液をあらかじめアセトン・ヘキサン混液(3:7)10ml並びにヘキサン10mlをそれぞれ注入して流したアルミナミニカラムに注入する。次いでヘキサン10mlを流した後、アセトンで溶出して溶出液10mlを採取し、これを試験溶液とする。

上記の操作を行っても妨害ピークが除去できない場合には、フロリジルカラムクロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)等により妨害ピークの原因となる化合物を取り除く。

6. その他

本件の試験に当たっては、当該試験法と比較して特異性、検出限界及び妨害ピークの除去等において同等又は優れていると認められる試験法を用いて差し支えない。