

表1. フタル酸エステル及びアジピン酸エステル

	Chemical name	CAS	M. W.	保持時間		
				GC ①	HPLC	
1	Dimethyl Phthalate	DMP	131-11-3	194.18	6.1	4.4
2	Diethyl Phthalate	DEP	84-66-2	222.24	6.8	5.8
3	Di-iso-propyl Phthalate	DIPP	605-45-8	250.29	7.2	8.2
4	Di-n-propyl Phthalate	DNPP	131-16-8	250.29	7.8	8.5
5	Di-iso-butyl Phthalate	DIBP	84-69-5	278.34	8.3	11.7
6	Dibutyl Phthalate	DBP	84-74-2	278.35	8.9	11.8
7	Butyl benzyl Phthalate	BBP	85-68-7	312.36	11.8	11.1
8	Di-2-ethylhexyl Adipate	DEHA	103-23-1	370.57	12.3	—
9	Diheptyl Phthalate (mix)	DHP	3648-21-3	362.51	12.7	20.3
10	Dicyclohexyl Phthalate	DCHP	84-61-7	330.42	13.6	15.9
11	Di-2-ethylhexyl Phthalate	DEHP	117-81-7	390.56	13.8	22.6
12	Di-n-octyl Phthalate	DNOP	117-84-0	390.56	16.3	23.4
13	Dinonyl Phthalate	DNP	103-23-1	418.61	15.4	23.4
14	Di-iso-octyl Phthalate	DIOP	27554-26-3	390.56	14.4~ 16.5	20.3~ 23.4
15	Di-iso-nonyl Phthalate (Wako)	DINP	68515-48-0	418.62	16.5~ 19.5	23.8~ 26.4
	Di-iso-nonyl Phthalate (Cica)	DINP	68515-48-0	418.62	15.4~ 19.7	23.0~ 27.6
16	Diisodecyl Phthalate	DIDP	26761-40-0	446.66	17.4~ 20.5	24.9~ 29.9
17	Diisononyl Adipate	DINA	33703-08-1	398.63	15.1~ 17.5	—

M. W. : 分子量

GC①: カラム ; DB-1

注入口温度 : 250℃, 検出器温度 : 300℃

カラム温度 : 100℃ (1min) - 40℃/min - 220℃ (0min) - 10℃/min - 280℃ (15min)

HPLC : カラム ; TSKgel ODS80TS QA (250 x 4.6 mm)

移動相 : アセトニトリル・水 (7:3) からリニアグラジエント15分で

アセトニトリル100%とし, 10分間保持

検出波長 : 225 nm

カラム温度 : 40℃

表 2 . 玩具中のフタル酸エステル残存量

試	料	DINP(%)	DBP(%)	DEHP(%)
おしゃぶり		58 (関東)		
ガラガラ		42 (関東)		
歯がため		38 (和光)		
トマト		34 (関東)		
リンゴ		33 (和光)		
ままごと道具 J		37 (和光)		
ソフトドール C		16 (和光)		
	E	26 (関東)		
	O	29 (和光)		
ボール C			20	27
	F		20	25
ストロー E			7.9	

DBP : フタル酸ジブチル, DEHP : フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, DINP : フタル酸ジイソノニル

表3. 各種振とう条件におけるおしゃぶり試験片からのDINPの溶出

振とう方法	振とう回数 (回/分)	DINP ($\mu\text{g/mL}$)			
		ビー玉無し		ビー玉3個	
		mean \pm S.D.	C.V.(%)	mean \pm S.D.	C.V.(%)
8の字振とう	90	10.9 \pm 1.1	10	8.1 \pm 2.7	33
振幅 15x24 mm	80	8.4 \pm 2.0	24	6.2 \pm 0.9	15
1時間, 37°C	70	0.7 \pm 0.9	129	0.4 \pm 0.2	50
往復振とう	160	20.4 \pm 2.6	13	16.0 \pm 6.9	43
振幅 24 mm	120	2.7 \pm 2.4	89	0.1 \pm 0.0	
1時間, 37°C					
上下振とう	300	35.8 \pm 4.0	11	11.1 \pm 5.3	48
振幅 40 mm	275	13.2 \pm 2.8	21		
1時間, 20°C	250	1.4 \pm 0.2	14		
超音波	1	2.3 \pm 1.2	52		
15分間, 25~35°C	2	3.7 \pm 5.3	143		
	3	2.9 \pm 3.8	131		
	4	0.4 \pm 0.3	75		

試料：おしゃぶり試験片（表面積 15cm^2 ，重量 $1.12 \pm 0.16\text{g}$ ）

溶出条件：人工唾液30 mLで溶出

8の字振とう，往復振とう及び超音波振とうは100 mL容の三角フラスコ（底辺66 mm），上下振とうは50 mL容のガラス製蓋付き遠心管を用いた。

表4. おしゃぶり試験片の8の字振とう及び上下振とうによる繰り返し溶出試験

振とう方法	振とう条件 (回/分)	DINP ($\mu\text{g/mL}$)	
		ビー玉無し	ビー玉3個
8の字振とう 振幅 15x24 mm (37°C)	80, 1時間-1	8.4 \pm 2.0	6.2 \pm 0.9
	-2	6.6 \pm 2.1	5.0 \pm 0.4
	-3	4.2 \pm 1.2	4.3 \pm 0.6
上下振とう 振幅 40 mm (20°C)	300, 15分間-1	9.9 \pm 0.4	4.6 \pm 1.9
	-2	8.1 \pm 0.5	3.4 \pm 1.8
	-3	5.0 \pm 0.4	2.3 \pm 1.1
	-4	4.6 \pm 0.7	0.8 \pm 0.7
	合計(1時間)	27.6 \pm 1.1	11.1 \pm 5.3

平均 \pm S.D. (n=3)

試料：おしゃぶり試験片（表面積15cm²，重量1.12 \pm 0.16g）

溶出条件：人工唾液30 mLで溶出

8の字振とうは100 mL容の三角フラスコ(底辺66 mm)，上下振とうは50 mL容のガラス製蓋付き遠心管を用いた。

繰り返し試験：同一試験片を用い，溶出液を取り替えた。

上下振とうの1時間当たりの合計値は，試料A，B，Cの各4回分の溶出量を和して求めた。

表 5. 8 の字振とう及び往復振とうにおけるガラガラ試験片からの
DINPの溶出

振とう方法	振とう回数 (回/分)	DINP ($\mu\text{g/mL}$)						
		ビー玉無し			ビー玉3個			
		mean	S.D.	C.V.(%)	mean	S.D.	C.V.(%)	
8 の字振とう 振幅 15x24 mm 1 時間, 37°C	90	A	6.6			17.6		
		B	9.4	7.3 ± 1.8	25	21.2	17.7 ± 3.4	19
		C	6.0			14.4		
	80	A	0.4			0.2		
		B	2.6	1.1 ± 1.3	118	14.2	7.2 ± 7.0	97
		C	0.4			7.2		
往復振とう 振幅 24 mm 1 時間, 37°C	160	A	14.0			1.4		
		B	14.3	9.5 ± 8.1	85	9.6	5.9 ± 4.2	71
		C	0.1			6.8		
上下振とう 振幅 40 mm 15分間, 20°C	300	A	7.9					
		B	8.8	8.2 ± 0.5	6.0			
		C	8.0					

試料：ガラガラ試験片（表面積 15cm^2 ，重量 $1.56 \pm 0.20\text{g}$ ）

溶出条件：人工唾液 30 mL で溶出

8 の字振とう及び往復振とうは 100 mL 容の三角フラスコ（底辺 66 mm），上下振とうは 50 mL 容のガラス製蓋付き遠心管を用いた。

表 6 . ガラガラ試験片の形状の違いによるDINPの溶出量

振とう方法	振とう回数	DINP ($\mu\text{g/mL}$)				
		平板部		湾曲部		
往復振とう 振幅 24 mm 1 時間, 37°C	90	A	14.8		18.4	
		B	15.0	12.8 \pm 3.6	17.8	19.5 \pm 2.5
		C	8.6	(C.V. 28%)	22.4	(C.V. 13%)
上下振とう 振幅 40 mm 15分間, 20°C	300	1 - A	8.5		5.6	
		B	10.3	9.2 \pm 1.0	6.9	6.6 \pm 0.9
		C	7.6	(C.V. 11%)	7.4	(C.V. 14%)
		2 - A	9.4		5.1	
		B	10.3	9.1 \pm 1.4	6.1	6.0 \pm 0.8
		C	7.6	(C.V. 15%)	6.7	(C.V. 13%)

ビー玉なし

溶出条件：人工唾液 30 mL で溶出

往復振とうは 100 mL 容の三角フラスコ (底辺 66 mm), 上下振とうは 50 mL 容のガラス製蓋付き遠心管を用いた。

表7. 8の字振とう及び往復振とうにおける歯がため試験片からの
DINPの溶出

振とう方法	振とう回数 (回/分)	DINP ($\mu\text{g/mL}$)				
			ビー玉無し		ビー玉3個	
8の字振とう 振幅15x24 mm 1時間, 37°C	90	A	3.0		3.1	
		B	1.1	1.7 \pm 1.8	5.9	4.7 \pm 1.4
		C	1.1		5.1	
	80	A	0.3		0.4	
		B	0.5	0.4 \pm 0.1	4.4	2.7 \pm 2.1
		C	0.5		3.2	
往復振とう 振幅24 mm 1時間, 37°C	160	A	0.3		0.1	
		B	0.3	0.3 \pm 0.1	0.6	0.4 \pm 0.3
		C	0.2		0.4	
上下振とう 振幅40 mm 15分間, 20°C	300	A	6.6			
		B	3.2	6.2 \pm 2.9		
		C	8.9			

試料：歯がため試験片（表面積15cm²，重量2.83 \pm 0.29g）

溶出条件：人工唾液30 mLで溶出

8の字振とう及び往復振とうは100 mL容の三角フラスコ（底辺66 mm），上下振とうは50 mL容のガラス製蓋付き遠心管を用いた。

表 8 . 上下振とう15分間繰り返しによるおしゃぶり，ガラガラ及び歯がためからのDINPの溶出

	DINP 溶出量 (mean±S.D., n=3, C.V.)					
	おしゃぶり		ガラガラ		歯がため	
	μg/mL	%	μg/mL	%	μg/mL	%
15分 1回	9.9±0.4	3.5	8.2±0.5	6.0	6.2±2.9	46
2	8.1±0.5	6.0	7.9±0.4	4.4	6.0±2.1	35
3	5.0±0.4	7.0	6.6±0.6	9.3	5.8±1.6	27
4	4.6±0.7	14	5.7±0.4	6.6	5.4±1.6	29

試料：おしゃぶり，ガラガラ及び歯がため試験片はいずれも表面積15cm²
 溶出条件：50 mL容量のガラス製蓋付き遠心管に人工唾液30 mLを入れ溶出

表 9 . 上下振とう(300回/分)の1時間連続振とう及び15分間振とうの繰り返しによるDINPの溶出量の比較

試料	DINP 溶出量 (μg/mL)	
	1時間連続	15分間 x 4回
おしゃぶり	35.8 ± 4.0	27.6 ± 1.1
ガラガラ	28.6 ± 3.4	28.5 ± 1.6
歯がため	19.2 ± 4.6	23.4 ± 8.1

試料：おしゃぶり，ガラガラ及び歯がため試験片はいずれも表面積15cm²
 溶出条件：50 mL容量のガラス製蓋付き遠心管に人工唾液30 mLを入れ溶出

表10. 人工唾液pHのDINP溶出に及ぼす影響

		DINP 溶出量 ($\mu\text{g/mL}$)		
		pH 2.5	pH 4.5	pH 6.8
おしゃぶり 8の字振とう(80回)	ビー玉3個	8.4 \pm 2.0	29.8 \pm 6.4	13.5 \pm 2.2
	無し	6.2 \pm 0.9	22.9 \pm 4.5	24.8 \pm 2.9
おしゃぶり 上下振とう(300回)	15分-1回	9.9 \pm 0.4	11.3 \pm 0.7	9.4 \pm 3.1
	2	8.1 \pm 0.5	9.6 \pm 0.9	8.5 \pm 2.5
ガラガラ 上下振とう(300回)	15分-1回	8.2 \pm 0.5	5.9 \pm 0.6	6.9 \pm 1.0
	2	7.9 \pm 0.4	5.3 \pm 0.7	6.0 \pm 1.0

表11. その他のおもちゃ試料からの300回/分上下振とう及び90回/分
8の字振とうによるDINPの溶出量

試料	材質中	DINP 溶出量 ($\mu\text{g/mL}$)		
		上下振とう (15分間)		8の字振とう (90回 1時間)
		1回	2回	
トマト	34%	13.7 \pm 3.0	10.7 \pm 1.7	18.2 \pm 8.3
リンゴ	33	8.1 \pm 1.8	6.6 \pm 1.3	8.8 \pm 3.9
ままごと道具J	37	12.5 \pm 1.0	9.7 \pm 1.8	8.5 \pm 3.0
ソフトドールC	16	3.2 \pm 0.5	2.8 \pm 0.5	1.7 \pm 0.9
	E 26	10.1 \pm 0.9	9.0 \pm 0.2	7.6 \pm 1.4
	O 29	7.7 \pm 0.7	7.4 \pm 0.2	6.1 \pm 3.4

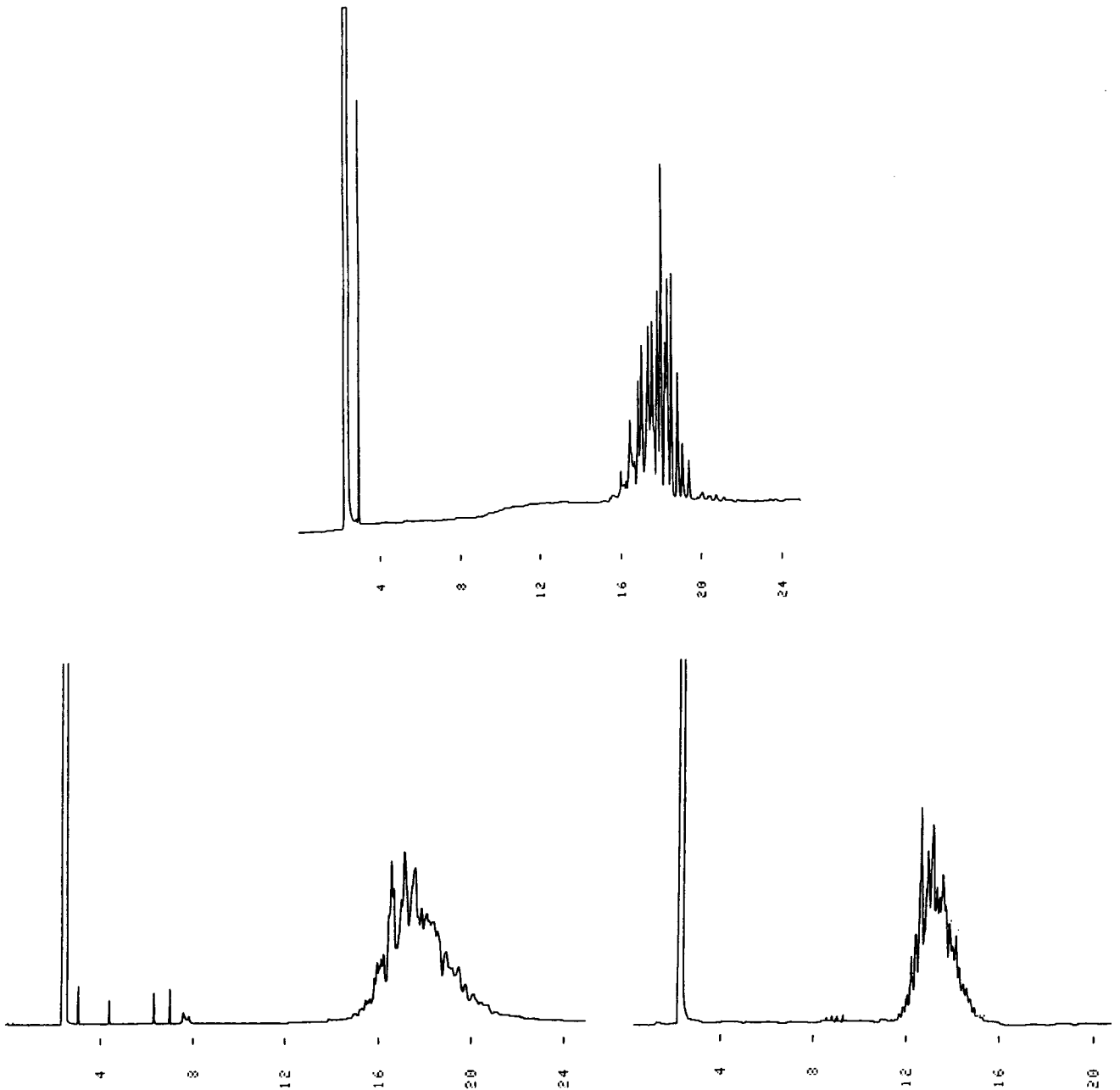


図 1. DINPのGCクロマトグラム

A : 和光純薬工業製試薬 (1000 $\mu\text{g/mL}$) カラム温度①

B : 関東化学製試薬 (1000 $\mu\text{g/mL}$) カラム温度①

C : 関東化学製試薬 (1000 $\mu\text{g/mL}$) カラム温度②

GC条件

カラム : DB-1 (0.25 mm x 30 m, 膜厚0.25 μm)

注入口温度 : 250 $^{\circ}\text{C}$, 検出器温度 : 300 $^{\circ}\text{C}$

カラム温度 : ①100 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)-40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 220 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -
280 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

②200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 300 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

注入量 : 1 μl , スプリット (25:1)

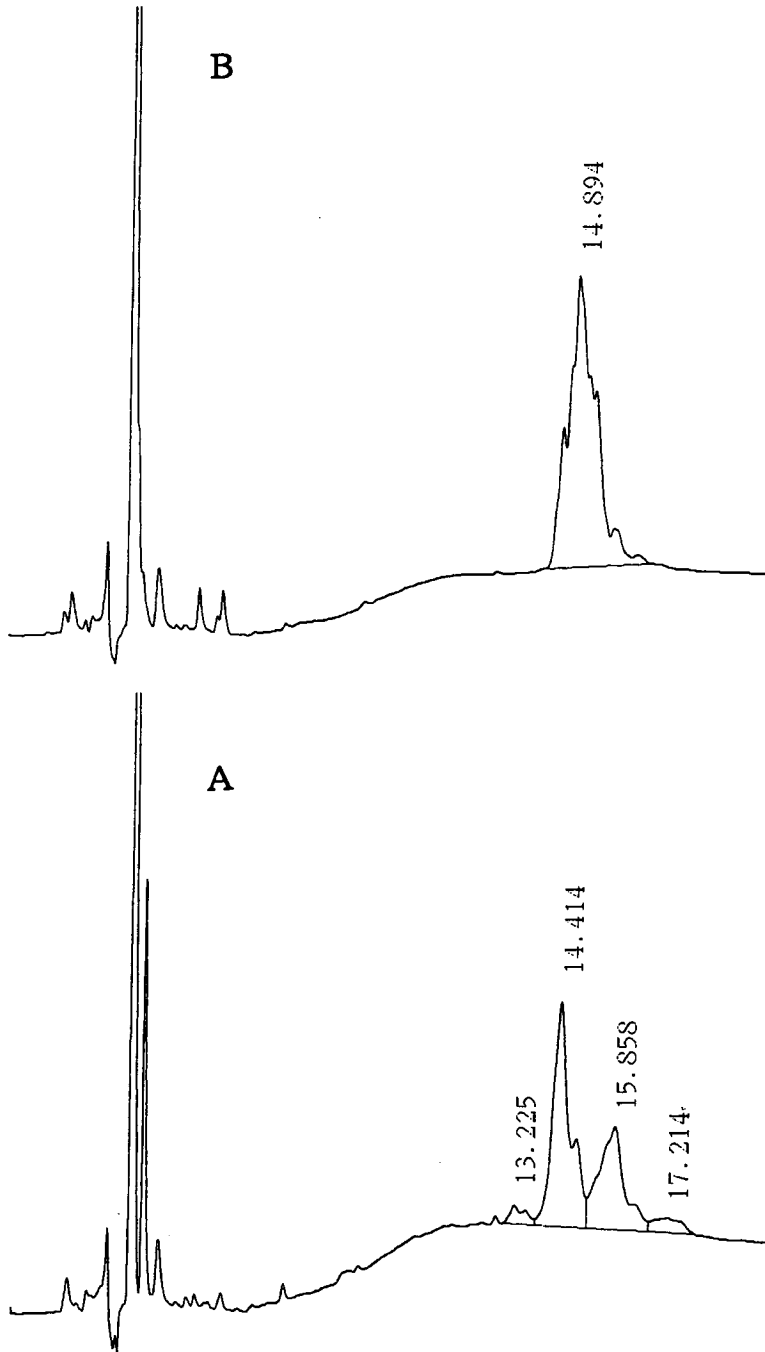


図 2. DINPのHPLCクロマトグラム

A : 和光純薬工業製試薬 (2 μ g/mL)

B : 関東化学製試薬 (2 μ g/mL)

HPLC条件

カラム : TSKgel ODS-80Ts QA (4.6 mm x 250 mm)

カラム温度 : 40°C, 検出波長 : 225 nm

移動相 : アセトニトリル-水 (9 : 1) から, リニアグラジエント 5 分で
アセトニトリル 100% とし, 15 分間保持した.

注入量 : 50 μ l

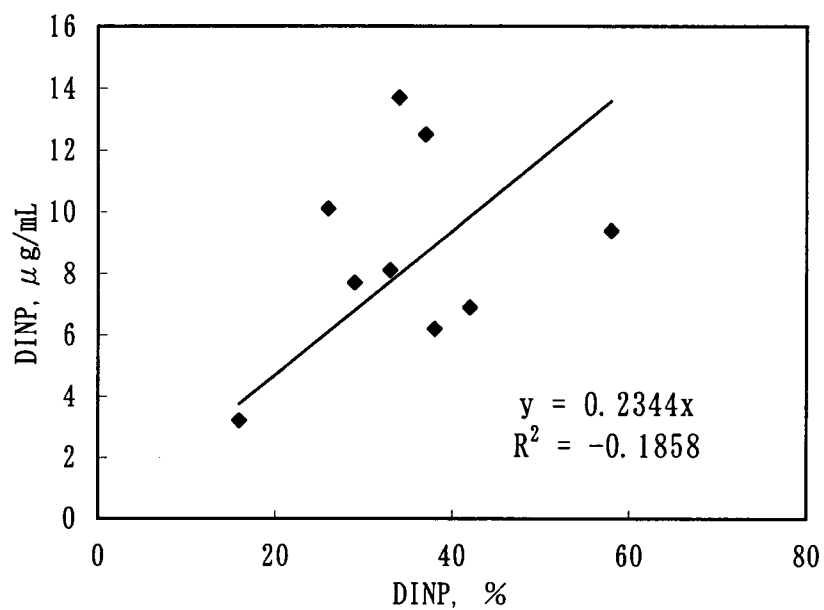


図 3 . DINPの材質中残存量と溶出量

溶出試験：試験片 15cm^2 を50 mL容量のガラス製蓋つき遠心管に入れ、人工唾液30 mLを加えて、上下振とう(300回/分)を15分間行った。