

食品，容器包装中のフタル酸エステル (DBP，DOP)の検出法について

Detection of Phthalic acid esters(DBP and DOP) in
foods, vessels and wrappings.

理化学課 大谷 惇 小林 義明
藤森 裕悟 川越 章善
富所 謙吉

I はじめに

近年，新しい環境汚染物質としてフタル酸エステル（以下PAEと略す）が問題になっており，検出法も多く報告があるが，それぞれ若干の問題点を含んでいる。今回我々は，特に前処理の困難な脂肪食品及びその合成樹脂容器包装中のPAEの検出法を検討し，一応満足のいく結果を得たので報告する。尚PAEは最も繁用されているフタル酸ジブチル（DBP）と，フタル酸ジオクチル（DOP）について検討をおこなった。

II 実験方法

1 試薬：フロリジル及び各種有機溶媒は残留農薬試験用のものを用いた。DBP及びDOPは東京化成工業製のものを用いた。

2 装置：島津製作所製GC-5AP-EFガスクロマトグラフ

3 実験操作

1) ガスクロマトグラフィ条件

カラム：内径 3 mm，長さ 2 m

カラム充填剤：2% Silicon OV-17，2% Silicon SE-30 / Gaschrom
Q (60~80メッシュ)

カラム温度：220°C ~ 280°C (5°C/min 昇温)

試料注入口温度：250°C

検出器温度：250°C

ガス流量：N₂ - 60 ml/min，H₂ - 60 ml/min，Air - 1 l/min

2) アセトニトリル分配

得られた脂肪 5 g を n-ヘキサンに溶解して正確に 15 ml とした後，100 ml 容分液漏斗に移し，n-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 ml を加え 3 分間激しく振盪した。n-ヘキサン層をさらに 2 回 n-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 ml で抽出し，全 n-ヘキサン飽和アセトニトリル層を合わせ，3%塩化ナトリウム 700 ml とよく混合後 n-ヘキサン 100 ml づつで 3

回 P A E を抽出し、脱水濃縮し次のフロリジルカラムに供した。

3) フロリジルカラムの調整

フロリジル 10 g を 130°C で一夜活性化し、内径 1.5 cm、長さ 30 cm のクロマトグラフ管に湿式法で充填し、さらに無水硫酸ナトリウムを 1 cm の厚さに層積して作製し、5% エチルエーテル含有 n-ヘキサン 100 ml、5% 酢酸エチル含有 n-ヘキサンで溶出した。

4) 試験用液の調製

食品は P C B 分析法に準じ、¹⁾ n-ヘキサン溶液として抽出し脱水、濃縮してアセトニトリル分配を行った後、これをフロリジルカラムにかけてクリーンアップして濃縮し、ガスクロマトグラフィーに供した。

容器・包装紙は細切したものの 5 g を精秤し、n-ヘキサン 200 ml で一夜放置抽出後濃縮してガスクロマトグラフィーに供した。

塩ビ容器は細切したものの 5 g を精秤し、テトラヒドロフラン 200 ml を加え一夜放置して塩ビを溶解した。この溶液にエタノールを加えて塩ビを沈澱させ、²⁾ 溶液を濃縮しガスクロマトグラフィーに供した。

III 結果と考察

1. ガスクロマトグラフィー

DBP、DOP を分離、定量するために 2% SE-30、2% OV-17 の 2 本のカラムについて検討を行った。両カラムとも 220°C から 280°C まで 5°C/min の割合で昇温を行った結果、分離については両カラム共に差は認められず、保持時間は SE-30 では DBP 2.8 分、DOP 14.9 分、OV-17 では DBP 2.1 分、DOP 13.7 分であった。だがピーク高は SE-30 に比べ OV-17 の方が高く検出された。定量は OV-17 を用いて行いこの時の最小検出量は DBP 2 μg、DOP 4 μg であった。

2. フロリジルカラムクロマトグラフィー及びアセトニトリル分配

フロリジルカラムにおける DBP・DOP の回収率を検討する目的で、DBP・DOP それぞれ 1000 μg をカラムに添加しエーテル含有 n-ヘキサン、酢酸エチル含有 n-ヘキサンについて溶出試験を行った。フロリジル 20 g を 130°C で 16 時間活性化したカラム (2×30 cm) では DBP を溶出するためには 20% エーテル含有 n-ヘキサン 500 ml 流しても 40% 前後の回収率であった。又、DOP についても DBP に比べ回収率は若干良いものの 60% 前後であり、しかも DBP、DOP 共にカラムごとのバラツキが大きく良好な結果が得られなかった。次にフロリジルを 10 g に減らし、1.5×30 cm のカラムを用いて検討した結果が表 1 である。DBP、DOP 共に 20% エーテル含有 n-ヘキサン 50~100 ml 画分に大部分が溶出されており、溶出にはこの溶媒 200 ml で十分と考えられる。さらに溶離溶媒について検討を加え、表 2 に 5% 酢酸エチル含有 n-ヘキサンによる溶出結果を示した。表から明らかな様にこの溶媒では 60 ml

の画分にDBP, DOP共にほぼ完全に溶出されており, 回収率も十分に満足できる結果であった。この時の溶出曲線を図1に掲げた。以上の結果から本実験においては5%酢酸エチル含有n-ヘキサンを溶出溶媒として用い溶出量は100mlとした。アセトニトリル分配の結果を表3に掲げた。回収率はDBP102.8%, DOP76%で, 脂肪とフタル酸エステルとの分離の目的はこの方法を用いることにより十分に達せられた。

IV 結 語

- 1 食品及び合成樹脂容器, 包装中のDBP・DOPは, ガスクロマトグラフィー(FID)で十分に分離・定量できた。
- 2 脂肪含有率の高い食品については, アセトニトリル分配を行うことによって脂肪とDBP・DOPとを分離することができた。
- 3 食品及び合成樹脂容器・包装中の抗酸化剤・色素・その他の物質がガスクロマトグラフにおいて妨害ピークとして表われることがあるが, フロリジルカラムを使用し, その溶離溶媒として5%酢酸エチル含有n-ヘキサンを用いることにより十分にクリーンアップすることができた。

V 文 献

- 1 大谷 惇, 小林 義明, 川越 章善, 富所 謙吉, 札幌市公衆衛生研究業績集(衛生試験所編)10, 1972
- 2 坂田 衛, 東久世秀明, 岸根紀代治, Shimadzu Review, 27, 4, 17, 1970

表-1 エチルエーテル含有n-ヘキサンによるDBP, DOPの回収率(%)

溶出 溶離液		回 収 率 (%)											
		A		B		C		D		E		平 均	
		DBP	DOP	DBP	DOP	DBP	DOP	DBP	DOP	DBP	DOP	DBP	DOP
1	50%エーテル含有 n-ヘキサン100ml	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	20%エーテル含有 n-ヘキサン50ml	2.6	8.8	9.3	20.4	0.7	0.8	10.0	20.0	4.2	10.2	5.4	12.0
3	"	88.8	83.7	88.9	80.9	95.6	95.5	78.1	73.3	86.5	83.3	87.6	83.4
4	"	3.6	4.9	3.0	2.5	6.7	1.8	10.0	8.7	8.3	1.8	5.3	3.9
5	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計(%)		95.0	97.4	101.2	103.8	103.0	98.1	98.1	102.0	94.0	95.3	98.3	99.3

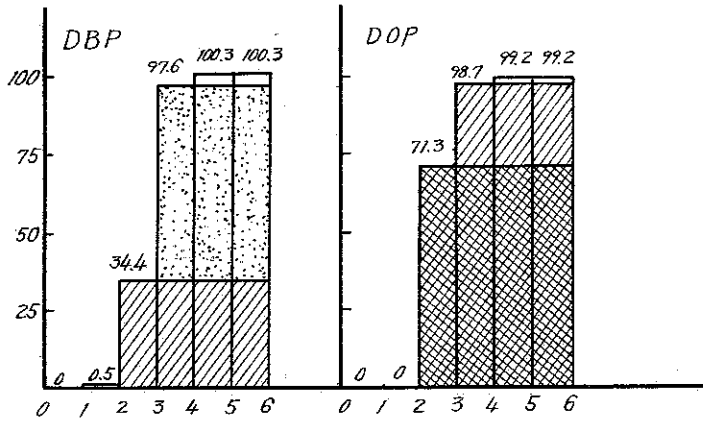
表一 2 酢酸エチル含有 n-ヘキサンによる DBP, DOP の回収率 (%)

フタル酸 エステル 溶出 溶離液		回 収 率 (%)											
		A		B		C		D		E		平 均	
		DBP	DOP	DBP	DOP	DBP	DOP	DBP	DOP	DBP	DOP	DBP	DOP
1	50%エーテル含有 n-ヘキサン100ml	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	5%酢酸エチル含有 n-ヘキサン50ml	0.4	0	0.8	0	0.8	0	0.2	0	0.4	0	0.5	0
3	"	47.8	81.0	20.6	64.6	38.9	72.1	34.6	76.2	27.4	62.4	33.9	71.3
4	"	49.7	18.5	74.0	34.3	57.4	20.9	61.9	24.4	72.8	38.8	63.2	27.4
5	"	2.8	0.8	2.5	0.4	2.1	0.6	1.5	0	4.8	0.5	2.7	0.5
6	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計 (%)		100.7	100.3	97.9	99.3	99.2	93.6	98.6	100.6	105.4	101.7	100.3	99.2

表一 3 DBP, DOP のアセトニトリル分配の回収率 (%)

フタル酸エステル 番号	DBP	DOP
1	105.9	82.9
2	100.0	76.8
3	101.8	74.4
4	101.2	70.7
5	105.3	75.6
平均 (%)	102.8	76.0

図一 1 5%酢酸エチル含有n-ヘキサンによるDBP・DOP溶出図



0 ~ 1	5%エーテル含有n-ヘキサン	100ml
1 ~ 2	5%酢酸エチル含有n-ヘキサン	20ml
2 ~ 3	"	40ml
3 ~ 4	"	60ml
4 ~ 5	"	80ml
5 ~ 6	"	100ml