報 文

ポリ塩化ビニル中の添加剤の一斉分析法

(平成 11 年 2 月 26 日受理)

河 村 葉 子* 互井千恵子*
前 原 玉 枝* 山 田 隆*

Simultaneous Determination Method of Additives in Polyvinyl Chloride

Yoko KAWAMURA, Chieko TAGAI, Tamae MAEHARA and Takashi YAMADA

(National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga,
Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan)

A simultaneous determination method was developed for 89 polymer additives including 34 plasticizers in polyvinyl chloride. The samples were prepared by means of a published procedure for determination of antioxidants, ultraviolet stabilizers and lubricants in polyethylene. Additives were extracted with a mixed solution of cyclohexane and 2-propanol (1 : 1) by soaking overnight at 37°C, oligomers were removed by concentration and redissolution in warm acetonitrile, then analyzed by using GC/MS and HPLC. The recoveries of 34 plasticizers spiked in polyvinyl chloride were between 69.3~119.5% and the limits of quantitation were 50~500 µg/g in polyvinyl chloride. Nonylphenol and bisphenol A could also be analyzed by this method.

(Received February 26, 1999)

Key words: ポリ塩化ビニル polyvinyl chloride; 添加剤 additives; 酸化防止剤 antioxidants; 紫外線吸収剤 ultraviolet stabilizers; 滑剤 lubricants; 可塑剤 plasticizers; フタル酸エステル phthalates; アジピン酸エステル adipates

緒 言

ポリ塩化ビニルは、透明で、耐薬品性及び難燃性に優れ、また可塑剤の添加により硬質から軟質までさまざまな硬さの製品を作ることができる。そのため、プラスチックの中では、ポリエチレン、ポリプロピレンに次いで3番目に生産量が多く、食品用容器包装における出荷量は1996年で約16万トンであった。業務用ラップフィルムに広範に使用されているほか、家庭用ラップフィルム、果物、玉子のパック、梅干し、ところてんの容器などにも使用されている。

ポリ塩化ビニルには、添加剤として可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、界面活性剤などが使用されており、特に軟質塩化ビニルでは、可塑剤が10~50%程度添加されている。

ポリ塩化ビニル中に残存するこれらの添加剤の分析法としては、試料をテトラヒドロフランに溶解させた後、メタノールなどを加えてポリマーを沈殿させる溶解法が一般的であり、その他クロロホルムやトルエンによりソックスレー抽出や加熱還流を行う溶剤抽出法、超臨界流体による抽出などが行われている^{1), 2)}。しかし、これらの方法は、操作が煩雑、分析時間が長い、あるいは高額な装置を必要とするなどの問題点がある。

著者らは、溶媒浸漬抽出によるポリエチレン中の酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤などの添加剤の一斉分析法を報告した^{3), 4)}。この方法は、一部の難抽出性添加剤は分析できないが、食品に移行する可能性がある添加剤は分析可能であり、しかも操作が極めて簡便である。そこで、この方法について、ポリ塩化ビニル製品中の上記の添加剤への適用、更にこれまで本法の分析対象としていなかった30種類以上の可塑剤への適用について検討を行ったので報告する。

* 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上野賀 1-18-1

Table 1. List of Investigated Plasticizers and Other Additives

Abbreviation	Chemical name	Molecular weight	CAS No.
Plasticizers (Phthalates)			
DMP	Dimethyl phthalate	194	131-11-3
DEP	Diethyl phthalate	222	84-66-2
DPP	Di- <i>n</i> -propyl phthalate	250	131-16-8
DIPP	Diisopropyl phthalate	250	605-45-8
DBP ^{a)}	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	278	84-74-2
DIBP	Diisobutyl phthalate	278	84-69-5
DHP	Diheptyl phthalate ^{b)}	362	41451-28-9
DOP	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	391	117-84-0
DEHP ^{a)}	Di-2-ethylhexyl phthalate	391	117-81-7
DIOP	Diisooctyl phthalate	391	27554-26-3
DNP	Dinonyl phthalate	419	84-76-4
DINP	Diisononyl phthalate	419	28553-12-0
DIDP	Diisodecyl phthalate	447	26761-40-0
BBP ^{a)}	<i>n</i> -Butyl benzyl phthalate	312	85-68-7
DCHP	Dicyclohexyl phthalate	330	84-61-7
Plasticizers (Adipates)			
DPA	Di- <i>n</i> -propyl adipate	230	106-19-4
DIPA	Diisopropyl adipate	230	6938-94-9
DNBA	Di- <i>n</i> -butyl adipate	258	105-99-7
DIBA	Diisobutyl adipate	258	141-04-8
DNOA	Di- <i>n</i> -octyl adipate	371	123-79-5
DEHA	Di-2-ethylhexyl adipate	371	103-23-1
HNA	Heptylnonyl adipate ^{c)}		68515-75-3
DAA	Di- <i>n</i> -alkyl adipate (C=6, 8, 10)		
DINA	Diisononyl adipate	398	33703-08-1
DIDA	Diisodecyl adipate	427	27178-16-1
DBA	Dibenzyl adipate	326	2451-84-5
Plasticizers (Miscellaneous)			
DBS	Dibutyl sebacate	314	109-43-3
DEHS	Di-2-ethylhexyl sebacate	427	122-62-3
DPEHF	Diphenyl-2-ethylhexyl phosphate	363	1241-94-7
CDP	Diphenyl cresyl phosphate ^{d)}	340	26444-49-5
DBM	Di- <i>n</i> -butyl maleate	228	105-76-0
ATBC	<i>O</i> -Acetyl tributyl citrate	402	77-90-7
DEHZ	Di-2-ethylhexyl azelate	413	103-24-2
DALG	Diacetylauroyl glycerol ^{c)}		30899-62-8
Lubricants			
OAl	<i>cis</i> -9-Octadecene-1-ol (oleyl alcohol)	268	143-28-2
SAI	1-Octadecanol (stearyl alcohol)	270	112-92-5
Surfactant			
ML	Glycerol monolauroate (monolaurin)	274	142-18-7
Others			
NP	4-Nonylphenol ^{b)}	220	104-40-5
BPA	4,4'-Isopropylidene diphenol (Bisphenol A)	228	80-05-7

^{a)} Previously reported^{b)} Mixture of branched chain isomers^{c)} So called^{d)} Mixture of analogues

実験方法

1. 試料

ポリ塩化ビニル原体: 粉末, 信越化学工業(株)製

2. 試薬

添加剤標準品: 前報⁴⁾で報告した酸化防止剤, 紫外線吸収剤及び滑剤 50 種類, 及び今回新たに検討した可塑剤 34 種類 (うち 3 種類は前報⁴⁾で報告済み), 滑剤 2 種類, 界面活性剤 1 種類及びその他 2 種類 (Table 1), 東京化成工業(株)製, 関東化学(株)製, 和光純薬工業(株)製, Aldrich 社製, Ciba-Geigy 社製等.

添加剤標準溶液: 各添加剤標準品 100.0 mg を秤り, アセトン, メタノール, ジクロロメタンなどで溶解して 100 mL とし, 1,000 $\mu\text{g/mL}$ の添加剤標準原液とした. これらを適宜グループに分けてそれぞれ一定量を混合し, アセトンで希釈して, 各濃度の添加剤標準溶液とした.

シクロヘキサン, 2-プロパノール, アセトニトリル: HPLC 用, 片山化学工業(株)製

水: MILLI-Q SP (Millipore 社製) により精製した超純水.

フィルター: サンプルプレッパ LCR 13-LH (孔径 0.5 μm , 直径 13 mm) Millipore 社製

3. 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-5890 SERIES II Plus, 質量分析計 HP-5972 SERIES, コンピューター Vectra XM2 以上 Hewlett Packard 社製

高速液体クロマトグラフ: ポンプ LC-10A, 紫外可視分光検出器 SPD-10AVvp, システムコントローラ SCL-10A, データ処理装置 CR-7A plus 以上(株)島津製作所製

4. 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 μm), J & W Scientific 社製の 30 m カラムを 5 m に切断したもの.

カラム温度: 50°C–20°C/min–300°C (10 min)

注入口温度: 250°C, インレット温度: 280°C

キャリアーガス: He, 2.95 mL/min (1 psi 定圧)

注入量: 1 μL

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)

スキャン回数: 1.1/sec

5. HPLC 測定条件

カラム: TSKgel ODS-80Ts (内径 4.6 mm, 長さ 25 cm, 粒径 5 μm), 東ソー(株)製

ガードカラム: ステンレスカラム (内径 1.0 mm, 長さ 4.5 cm) に Whatman 社製 ODS ゲルを充てんしたもの.

カラム温度: 50°C, 流量: 1.5 mL/min

移動相: アセトニトリル-水 (6:4) から, リニアグラジェント 13 分間でアセトニトリル 100% とし, 22 分間保持.

検出波長: 225 nm, 注入量: 10 μL

6. 試験溶液の調製

試料 0.5 g に, シクロヘキサン-2-プロパノール (1:1) 混液 10 mL を加え, 37°C で一晩静置後フィルターでろ過して抽出液とした. 抽出液 5.0 mL を 40°C の水浴上で窒素気流下約 0.2 mL まで濃縮し, 50°C のアセトニトリル 5 mL 弱を加えてかくはんした後, 室温まで放冷してアセトニトリルで 5.0 mL に定容した. その一部をメンブランフィルターでろ過し試験溶液とした.

7. 添加回収試験

ポリ塩化ビニル原体 0.5 g を精秤して三角フラスコに採り, 各添加剤 100, 200 又は 500 μg (材質あたり 200, 400 又は 1,000 $\mu\text{g/g}$ 相当) を含有するアセトン溶液を添加し混和した. 30 分間静置後, 上記に従って試験溶液を調製し, GC/MS 又は HPLC により定量して回収率を求めた.

実験結果

1. 酸化防止剤, 紫外線吸収剤, 滑剤

ポリ塩化ビニル原体に, 前報⁴⁾で検討した添加剤のうち, 可塑剤 3 種類を除く 50 種類を 200 及び 1,000 $\mu\text{g/g}$ 添加して回収試験を行った. GC/MS で測定したところ, 200 $\mu\text{g/g}$ 添加では定量可能な 41 添加剤の回収率は 53.2~110.8%, 1,000 $\mu\text{g/g}$ 添加では 50 添加剤で 67.1~118.0% であり, ほぼ良好な結果が得られた (Table 2). また, 酸化防止剤及び紫外線吸収剤については HPLC でも定量を行い, ほぼ同様の回収率を得た. また, 各添加剤の定量下限は 50~500 $\mu\text{g/g}$ であった.

2. 可塑剤

ポリ塩化ビニル製品は, 添加剤のなかでも可塑剤の使用頻度が極めて高く, 使用される可塑剤の種類も多岐にわたる. 一方, 本分析法では, これまでフタル酸ジブチル (DBP), フタル酸ブチルベンジル (BBP) 及びフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP, 前報⁴⁾では DOP と略記) の 3 種類の可塑剤について検討を行ったが, 他の可塑剤については対象としていなかった. そこで, Table 1 に示したフタル酸エステル 15 種類 (上記 3 種類を含む), アジピン酸エステル 11 種類, セバシン酸エステル及びリン酸エステル各 2 種類, マレイン酸エステル, クエン酸エステル, アゼライン酸エステル及びグリセリルエステル各 1 種類の合計 34 種類の可塑剤について, 本分析法の適用を検討した.

2.1 GC/MS による測定

可塑剤 34 種類について前報⁴⁾と同じ条件で GC/MS 測定を行い, 得られた保持時間, 検出限界及び主なフラグメントイオンを Table 3 に示した. なお, 複数の

Table 2. Quantitation Limits and Recoveries of Antioxidants, Ultraviolet Stabilizers and Lubricants from Spiked Polyvinyl Chloride

Compound	Quantitation limit (μg/g)	Recovery (%)		Compound	Quantitation limit (μg/g)	Recovery (%)	
		200 μg/g added	1,000 μg/g added			200 μg/g added	1,000 μg/g added
Antioxidants (phenols)							
BHA	50	82.3 ± 5.5	99.0 ± 11.4	Seesorb 202	50	83.2 ± 13.2	84.3 ± 7.6
BHT	50	70.0 ± 20.7	90.9 ± 6.1	Cyasorb UV-24	100	96.0 ± 2.8	72.2 ± 11.7
Noclizer M17	50	70.8 ± 18.5	76.5 ± 3.5	Tinuvin 326	100	78.6 ± 9.4	92.7 ± 3.7
Ionox 100	100	77.6 ± 18.1	92.7 ± 3.8	Tinuvin 328	100	61.6 ± 11.1	116.5 ± 11.6
Yoshinox 2246R	100	80.5 ± 8.8	89.5 ± 8.4	Cyasorb UV-531	200	89.9 ± 9.7	93.5 ± 3.2
Ionox 129	100	78.9 ± 15.9	77.5 ± 9.9	Tinuvin 120	50	83.6 ± 11.7	74.3 ± 6.5
Yoshinox 425	100	78.0 ± 8.7	88.9 ± 9.9	Uvitex OB	100	86.2 ± 7.0	93.2 ± 23.2
Ionox 220	100	85.5 ± 9.1	67.1 ± 9.1				
Yoshinox SR	100	100.1 ± 14.9	72.5 ± 9.0	Lubricants			
Nonflex CBP	100	58.5 ± 5.4	93.2 ± 2.8	Palmitamide	100	74.1 ± 18.1	107.7 ± 14.6
Irganox 1076	100	77.3 ± 11.3	101.1 ± 14.5	Oleamide	200	110.8 ± 16.5	97.1 ± 5.8
Topanol CA	200	103.2 ± 31.8	83.2 ± 44.2	Stearide	200	71.2 ± 18.7	109.7 ± 17.2
Irganox 3114	500	—	90.9 ± 15.8	Erucamide	200	67.5 ± 14.0	105.7 ± 12.1
Naugard XL-1	500	—	98.9 ± 19.9	Behenamide	200	90.8 ± 3.7	86.9 ± 49.0
Irganox 1330	200	75.8 ± 22.7	101.0 ± 22.3	Lauric acid	200	—	96.1 ± 4.9
Cyanox 1790	500	—	87.2 ± 14.8	Myristic acid	200	—	90.4 ± 15.0
				Palmitic acid	200	92.4 ± 6.3	113.0 ± 10.1
Antioxidants (phosphites)							
Irgafos 168	100	66.4 ± 16.9	73.4 ± 11.5	Stearic acid	200	53.2 ± 12.9	95.0 ± 13.3
Adkstab PEP-24G	500	—	89.7 ± 7.1	Ethyl palmitate	100	100.1 ± 7.2	89.9 ± 14.8
				Ethyl linoleate	100	96.8 ± 3.1	91.4 ± 3.5
				Ethyl oleate	100	101.0 ± 12.9	69.5 ± 14.6
Antioxidants (sulfides)							
DLTDP	200	—	99.1 ± 5.3	Ethyl stearate	100	99.8 ± 8.2	82.4 ± 4.4
DMTDP	200	—	106.0 ± 49.8	Tetradecane	50	80.2 ± 15.5	85.4 ± 5.9
DSTDp	200	—	105.6 ± 18.8	Hexadecane	50	90.8 ± 16.0	107.0 ± 16.2
				Octadecane	50	94.8 ± 17.5	107.8 ± 19.0
				Eicosane	50	98.9 ± 23.5	113.7 ± 20.7
				Docosane	50	96.6 ± 21.8	118.0 ± 7.2
Ultraviolet stabilizers							
Seesorb 101	50	82.7 ± 2.9	73.3 ± 17.3	Tetracosane	100	97.9 ± 24.2	99.4 ± 17.7
Tinuvin P	100	69.4 ± 8.5	91.9 ± 4.0	Hexacosane	100	95.6 ± 21.7	81.2 ± 13.6

Each recovery value is the mean $\pm$ SD of 3 trials. —: Not tested

Table 3. Retention Times, Detection Limits and Characteristic Fragment Ions of Plasticizers by GC/MS

Compounds	Retention time (min)	Detection limit ($\mu\text{g/mL}$)	m/z of characteristic ions (relative abundance, %)				
Phthalates							
DMP	2.17	0.5	163 (100) ^{b)}	77 (19)	92 (10)	135 (7)	194 (6)
DEP	3.00	0.5	149 (100) ^{b)}	177 (18)	150 (11)	76 (11)	105 (9)
DPP	3.94	0.5	149 (100) ^{b)}	76 (7)	104 (6)	209 (5)	191 (4)
DIPP	3.38	0.5	149 (100) ^{b)}	76 (8)	104 (6)	122 (5)	65 (5)
DBP	4.82	0.5	149 (100) ^{b)}	150 (9)	76 (5)	104 (5)	223 (4)
DIBP	4.42	1.0	149 (100) ^{b)}	57 (12)	104 (9)	76 (6)	223 (5)
DHP	6.94 ^{a)}	2.0	149 (100) ^{b)}	57 (30)	99 (12)	265 (12)	69 (8)
DOP	8.00	1.0	149 (100) ^{b)}	57 (7)	279 (5)	71 (4)	104 (2)
DEHP	7.35	1.0	149 (100) ^{b)}	167 (30)	57 (21)	71 (14)	104 (7)
DIOP	7.63 ^{a)}	10.0	149 (100) ^{b)}	57 (30)	71 (26)	279 (16)	113 (12)
DNP	7.64 ^{a)}	1.0	149 (100) ^{b)}	57 (64)	71 (29)	293 (16)	127 (7)
DINP	8.16 ^{a)}	10.0	149 (100) ^{b)}	71 (27)	57 (26)	85 (15)	293 (14)
DIDP	8.64 ^{a)}	10.0	149 (100) ^{b)}	57 (31)	71 (27)	85 (19)	307 (15)
BBP	6.37	2.0	149 (100) ^{b)}	91 (57)	206 (19)	104 (16)	123 (12)
DCHP	7.00	1.0	149 (100) ^{b)}	167 (30)	55 (14)	83 (6)	67 (5)
Adipates							
DPA	3.02	0.5	171 (100) ^{b)}	129 (98)	111 (81)	55 (53)	101 (38)
DIPA	2.38	0.5	129 (100) ^{b)}	55 (34)	111 (30)	100 (29)	171 (25)
DNBA	4.04	0.5	129 (100) ^{b)}	185 (91)	111 (72)	55 (50)	87 (34)
DIBA	3.64	1.0	129 (100) ^{b)}	185 (44)	55 (39)	111 (33)	101 (19)
DNOA	7.41	2.0	129 (100) ^{b)}	55 (38)	111 (33)	241 (33)	71 (23)
DEHA	6.87	2.0	129 (100) ^{b)}	57 (45)	70 (26)	112 (24)	147 (22)
HNA	7.19 ^{a)}	25.0	129 (100) ^{b)}	57 (29)	111 (23)	227 (17)	87 (16)
DAA	7.42 ^{a)}	10.0	129 (100) ^{b)}	55 (38)	111 (36)	101 (22)	213 (21)
DINA	7.81 ^{a)}	10.0	129 (100) ^{b)}	57 (52)	71 (51)	255 (45)	85 (35)
DIDA	8.20 ^{a)}	10.0	129 (100) ^{b)}	57 (86)	71 (69)	171 (46)	83 (39)
DBA	7.16	5.0	91 (100) ^{b)}	129 (84)	111 (29)	101 (24)	55 (18)
Miscellaneous							
DBS	5.90	2.0	141 (100) ^{b)}	185 (85)	56 (55)	98 (37)	125 (31)
DEHS	8.36	5.0	185 (100) ^{b)}	57 (33)	70 (24)	112 (22)	83 (12)
DPEHF	6.79	2.0	251 (100) ^{b)}	94 (24)	77 (13)	65 (8)	170 (8)
CDP	6.53 ^{a)}	5.0	326 (100) ^{b)}	77 (60)	65 (36)	215 (25)	170 (24)
DBM	2.79	1.0	99 (100) ^{b)}	117 (33)	57 (26)	82 (9)	155 (9)
ATBC	6.29	2.0	185 (100) ^{b)}	129 (65)	259 (44)	57 (21)	157 (18)
DEHZ	8.00	5.0	171 (100) ^{b)}	57 (53)	71 (35)	112 (26)	83 (21)
DALG	6.41 ^{a)}	5.0	159 (100) ^{b)}	183 (71)	98 (55)	57 (45)	84 (36)

a) Main peak

b) The ion used in quantitation

ピークを持つ化合物は、その主ピークについて記載した (以下の Table も同様)。

フタル酸エステル類は m/z 149, アジピン酸エステル類は m/z 129 に特徴的なベースピークを持つものが多く、その他の化合物も、 m/z の質量数が高く、選択性の高いベースピークが多かった。そこで、いずれの化合物も定量用フラグメントイオンとしてベースピークを用いることにした。

可塑剤のうち、異性体を持たない単一のアルコールが

2 個エステル結合している DBP, DOP, DEHP, アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHA) などは、単一の化合物であり、クロマトグラム上も良好なピーク形状を示した (Fig. 1)。

しかし、異性体混合物であるイソ体のアルコールが 2 個エステル結合したフタル酸ジイソノニル (DINP), アジピン酸ジイソノニル (DINA) などは、多数の異性体の混合物となる。これらの添加剤は、クロマトグラム上で近接するピーク群を示した (Fig. 2)。そこで、これら全

Fig. 1. GC/MS total ion chromatogram of DBP, DEHA, DEHP and DOP
DBP: 20 $\mu\text{g/mL}$
DEHA, DEHP and DOP: 100 $\mu\text{g/mL}$ of each

Fig. 2. GC/MS total ion chromatograms of DINP and DINA
DINP, DINA: 1,000 $\mu\text{g/mL}$ of each

体を一つの大きなピークとしてコンピューターに認識させ、定量計算を行った。

一方、アジピン酸ジ-*n*-アルキル (DAA) は、炭素数 6, 8 及び 10 の 3 種類のノルマル体アルコールがエステル結合した 6 種類の化合物の混合体である。今回の測定条件では、3 番目のピークに (C₆, C₁₀) と (C₈, C₈) が重なり、5 本のピークを示した (Fig. 3)。そこで、化合物の確認は 5 本のピークで行い、定量には主に 1~3 番目の

Fig. 3. GC/MS total ion chromatogram of DAA
DAA: 1,000 $\mu\text{g/mL}$

Fig. 4. GC/MS total ion chromatogram of HNA
HNA: 1,000 $\mu\text{g/mL}$

Fig. 5. GC/MS total ion chromatogram of DALG
DALG: 1,000 $\mu\text{g/mL}$

ピークを用いた。

アジピン酸ヘプチルノニル (HNA) は、炭素数 7 及び 9 の、それぞれ異性体を含むアルコールがエステル結合した、多数の化合物の混合体であり、6~8 分に約 20 本のピークを示した (Fig. 4)。そこで、確認は数本の主なピークのマススペクトルと全体のパターン、定量は 6.2~6.7 分及び 6.9~7.3 分の 2 つのピーク群を用いた。

グリセリン酢酸ラウロイルエステル (DALG) は、酢

Table 4. Retention Times and Detection Limits of Plasticizers by HPLC

Compound	Retention time (min)	Detection limit ($\mu\text{g/mL}$)
Phthalates		
DMP	3.4	0.05
DEP	4.8	0.05
DPP	7.1	0.05
DIPP	6.9	0.05
DBP	9.6	0.05
DIBP	9.5	0.05
DHP	15.4 ^{a)}	1.0
DOP	17.3	0.1
DEHP	16.9	0.1
DIOP	16.7 ^{a)}	1.0
DNP	17.3 ^{a)}	0.1
DINP	18.1 ^{a)}	0.1
DIDP	19.3 ^{a)}	0.5
BBP	9.2	0.05
DCHP	12.4	0.05
Adipates		
DPA	6.6	1.0
DIPA	6.4	1.0
DNBA	9.2	1.0
DIBA	9.1	1.0
DNOA	17.3	1.0
DEHA	16.9	1.0
HNA	17.2 ^{a)}	25.0
DAA	15.8 ^{a)}	10.0
DINA	17.9 ^{a)}	25.0
DIDA	19.4 ^{a)}	10.0
DBA	8.3	1.0
Miscellaneous		
DBS	13.6	5.0
DEHS	19.8	5.0
DPEHF	12.0	5.0
CDP	9.8 ^{a)}	5.0
DBM	7.3	1.0
ATBC	11.3	0.5
DEHZ	19.0	5.0
DALG	13.0 ^{a)}	5.0

^{a)} Main peak**Table 5.** Quantitation Limits and Recoveries of Plasticizers from Spiked Polyvinyl Chloride

Compound	Quantitation limit ($\mu\text{g/g}$)	Spiked amount ($\mu\text{g/g}$)	Recovery (%)
Phthalates			
DMP	50	200	86.0 $\pm$ 15.8
DEP	50	200	75.8 $\pm$ 5.0
DPP	50	200	81.2 $\pm$ 3.3
DIPP	50	200	81.0 $\pm$ 8.2
DBP	50	200	98.4 $\pm$ 2.9
DIBP	50	200	90.8 $\pm$ 6.3
DHP	100	200	101.2 $\pm$ 1.5
DOP	50	200	88.7 $\pm$ 1.4
DEHP	50	200	106.1 $\pm$ 7.9
DIOP	500	1,000	98.0 $\pm$ 6.5
DNP	50	200	101.3 $\pm$ 2.3
DINP	500	1,000	94.2 $\pm$ 2.3
DIDP	500	1,000	86.3 $\pm$ 4.2
BBP	100	200	96.9 $\pm$ 3.0
DCHP	50	200	98.4 $\pm$ 2.0
Adipates			
DPA	50	400	69.3 $\pm$ 1.5
DIPA	50	400	95.3 $\pm$ 11.9
DNBA	50	400	119.5 $\pm$ 3.5
DIBA	50	400	88.3 $\pm$ 4.5
DNOA	100	400	87.1 $\pm$ 19.7
DEHA	100	400	91.5 $\pm$ 9.4
HNA	500	1,000	96.0 $\pm$ 3.6
DAA	500	1,000	105.7 $\pm$ 22.2
DINA	500	1,000	81.8 $\pm$ 12.3
DIDA	500	1,000	92.0 $\pm$ 3.5
DBA	200	400	90.3 $\pm$ 3.5
Miscellaneous			
DBS	100	400	104.0 $\pm$ 2.0
DEHS	200	400	71.0 $\pm$ 26.0
DPEHF	100	400	104.3 $\pm$ 6.4
CDP	200	1,000	92.7 $\pm$ 1.5
DBM	50	400	85.7 $\pm$ 2.5
ATBC	100	400	98.3 $\pm$ 1.5
DEHZ	200	400	78.5 $\pm$ 3.5
DALG	200	1,000	118.7 $\pm$ 15.2

Each recovery value is the mean $\pm$ SD of 3 trials.

酸と炭素数 12 のラウリン酸のほかに、炭素数が偶数で 8~18 の脂肪酸が、グリセリンとエステル結合した混合物である。保持時間 6.41 分に主ピーク、4~9 分におよそ 7 本の副ピークを示した (Fig. 5)。そこで、確認は主ピークのマススペクトルと全体のパターン、定量は主ピークを用いた。

可塑剤 34 種類の検出限界は、試験溶液あたり 0.5~25 $\mu\text{g/mL}$ であった。SIM モードで測定すれば 1 けた以上感度を上げることが可能であるが、実際の製品中の

残存量が高いため SCAN モードで測定した。

2.2 HPLC による測定

上記の可塑剤 34 種類を、既報³⁾と同様の条件で HPLC により測定した場合の保持時間と検出限界を Table 4 に示した。

混合物からなる可塑剤は、HPLC のクロマトグラムにおいても、GC/MS とよく似たピークパターンを示した。そこで、これらの可塑剤の定量は、GC/MS と同様

Table 6. Retention Times, Detection Limits and Characteristic Fragment Ions of Other Additives by GC/MS

Compound	Retention time (min)	Detection limit (μg/mL)	<i>m/z</i> of characteristic ions (relative abundance, %)				
Lubricants							
OA1	5.46	5.0	55 (100)	82 (89) ^{b)}	96 (73)	67 (72)	81 (69)
SA1	5.62	5.0	55 (100)	83 (86) ^{b)}	69 (74)	97 (69)	57 (69)
Antistatic agents							
ML	5.50	25	183 (100) ^{b)}	74 (96)	55 (94)	98 (86)	84 (63)
Others							
NP	3.76 ^{a)}	5.0	149 (100)	107 (94) ^{b)}	121 (81)	135 (63)	191 (22)
BPA	5.94	5.0	213 (100) ^{b)}	228 (22)	119 (20)	214 (16)	91 (13)

^{a)} Main peak^{b)} The ion used in quantitation**Table 7.** Retention Times and Detection Limits of Other Additives by HPLC

Compound	Retention time (min)	Detection limit ($\mu\text{g/mL}$)
Lubricants		
OA1	15.4	0.5
SA1	9.7	10.0
Surfactant		
ML	7.8	10.0
Others		
NP	10.5 ^{a)}	0.05
BPA	3.2	0.05

^{a)} Main peak

に全体が大きな山を形成している場合は1つのピークとみなし、離れたピーク群の場合には主ピーク又はいくつかのピークを用いて定量した。

検出限界は、試験溶液あたり 0.05~25 $\mu\text{g/mL}$ であり、GC/MS よりも感度がよい場合が多かった。特にベンゼン環を持つフタル酸エステル類では、GC/MS よりも1けた以上良好な感度を示した。また検量線の直線範囲が広くて再現性も良く、GC/MS よりも定量性に優れていた。

なお、検出感度が悪い HNA や DINA については、近傍に妨害ピークがない場合、移動相をアセトニトリル 100% のイソクラティック溶出にすることにより、それぞれ 10 及び 5 $\mu\text{g/mL}$ まで検出することができた。

2.3 添加回収試験及び定量限界

これらの可塑剤 34 種類を数群にわけ、200, 400 又は 1,000 $\mu\text{g/g}$ をポリ塩化ビニル原体に添加し、添加回収試験を行った。HPLC により定量したところ、回収率は 69.3~119.5% とほぼ良好な結果が得られた (Table 5)。

これらの可塑剤の定量は、HPLC のほうが高感度で

Fig. 6. GC/MS total ion chromatogram of NP
NP: 1,000 $\mu\text{g/mL}$ **Table 8.** Quantitation Limits and Recoveries of Other Compounds from Spiked Polyvinyl Chloride

Compound	Quantitation limit ($\mu\text{g/g}$)	Spiked amount ($\mu\text{g/g}$)	Recovery (%)
Lubricants			
OA1	200	400	94.0 $\pm$ 3.0
SA1	200	400	103.7 $\pm$ 5.5
Surfactant			
ML	500	1,000	109.7 $\pm$ 2.1
Others			
NP	200	400	90.0 $\pm$ 2.0
BPA	200	400	116.0 $\pm$ 1.7

Each recovery value is the mean $\pm$ SD of 3 trials.

精度の高い場合が多いが、製品中では GC/MS による確認が必須であることから、定量限界としては、GC/MS での確認が可能な 50~500 $\mu\text{g/g}$ とした。

3. その他の化合物の検討

ポリ塩化ビニル製品中の添加剤の分析を行っていたところ、上記の 84 種類の添加剤以外に、滑剤のオレイルアルコール (OAI) 及びステアリアルアルコール (SAI)、界面活性剤のモノラウリン (ML)、その他のノニルフェノール (NP) 及びビスフェノール A (BPA) と推定されるピークが検出された。

そこで、これらの標準品を入手し、GC/MS における保持時間、検出限界及びフラグメントイオン (Table 6)、HPLC における保持時間及び検出限界 (Table 7) を調べた。

これらの化合物のうち、NP はノニル基がイソ体を中心にさまざまな側鎖を持つ異性体の混合物であり、GC/MS のクロマトグラム上には多数の近接するピークが出現した (Fig. 6)。一方、HPLC では本条件でほぼ 1 本のピークとして検出され、GC/MS よりも定量が容易で感度も優れていた。

次に、各 400 又は 1,000 $\mu\text{g/g}$ をポリ塩化ビニル原体に添加し、回収試験を行ったところ、回収率 90.0～116.0% とほぼ良好な結果が得られた (Table 8)。以上より、上記 5 種類の化合物も本法で分析可能であることが確認された。

考 察

ポリエチレンで開発した添加剤一斉分析法を用いて、ポリ塩化ビニル中の酸化防止剤、紫外線吸収剤及び滑剤 50 種類の分析を行ったところ、添加回収率が 53.2～118.0% であり、分析法として適用できることが示された。

また、これまで分析対象としていなかった可塑剤 34 種類及びその他 5 種類の合計 39 種類の添加剤についても、可塑剤が 69.3～119.5%、その他が 90.0～116.0% とほぼ良好な添加回収率を示した。

定量限界は、GC/MS での確認が可能な 50～500 $\mu\text{g/g}$ となった。イソ体などの混合物からなる可塑剤は検出感度が低かったが、これらは一般に数～数十%の割

合で製品に添加されており、実用上問題はなかった。

但し、酸化防止剤、紫外線吸収剤、フタル酸エステル類、ノニルフェノールなどでは、HPLC による定量の方がはるかに高感度で、再現性も優れていた。そこで、実際の製品では、試験溶液を調製した後、まず GC/MS により残存する化合物の同定を行い、検出された化合物に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、フタル酸エステル類、ノニルフェノールなどであれば HPLC で定量を行った。

また、混合物からなる化合物の定量において、製品中の化合物のピークパターンが標準品と一致する場合には、HPLC でも GC/MS でも精度よく定量を行うことができる。しかし、例えば DINP では、製品から標準品とはピークパターンが異なる DINP が検出された。ノニル基の合成法の相違により、異性体の混合比が異なる 2 種類の DINP が流通しているものと推定された。UV 検出器における感度は異性体間で等しいことから、これらは HPLC により定量を行った。

結 論

先に報告したポリエチレン中の添加剤一斉分析法が、ポリ塩化ビニル中の酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤のほか、可塑剤の分析にも適用可能であり、89 種類の添加剤が同時に分析できることが示された。

本法は、操作が極めて簡便であることから、ポリ塩化ビニル製品中の添加剤の分析に有用であると考えられる。

文 献

- 1) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編: “新版高分子分析ハンドブック” p. 657～658, p. 1,573 (1995) 紀伊國屋書店。
- 2) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解、追補 (1995)” p. 798～800, p. 806～807, p. 1,694～1,697 (1990) 金原出版。
- 3) 河村葉子, 三浦麻紀子, 杉田たき子, 山田 隆, 武田明治: 食衛誌. **37**, 272～280 (1996)。
- 4) 河村葉子, 渡辺一成, 左山佳代, 武田由比子, 山田 隆: 食衛誌. **38**, 307～318 (1997)。