

PVC 製品中フタル酸エステル類の分析技術

環境・分析センター 鈴木大輔¹・栗原利康¹・尾鍋和憲²

Analytical technique for Phthalates in Poly (vinyl chloride) Products

D. Suzuki¹, T. Kurihara², and K. Onabe²

顧客からの調査要求の増加に伴い、製品中のフタル酸エステル類の分析技術の重要性が高まっている。フタル酸エステル類の抽出法としては様々な手法が提案されているが、回収率と抽出条件の関係を十分に検討した例は少ない。そこで4種の抽出法における抽出時間、抽出溶媒、サンプル形状といった要素について検討を行い、最適な条件を見出すことができた。それによって顧客要求に応じた最適な分析手法の選択が可能となった。

The analysis methods of the phthalates in products have grown in importance with the increase in investigation demand from the customer. Although various extraction methods of phthalates have been proposed, the influence of the extraction conditions on the recovery rate has not been studied in detail. In this study, the effects of factors such as time, solvent species, or sample size on recovery rate have been investigated on four extraction methods. The optimal extraction condition of each method was found and the best analysis method of phthalates according to the customer requirement could be selected.

1. ま え が き

ポリ塩化ビニル (PVC) は加工性、難燃性、コストなどの面で優れていることから、建材、農業用フィルム、玩具などに幅広く使用されている。また電線被覆等に使用するため当社にとっても欠かせない材料である。多くのPVC製品には可塑剤としてフタル酸エステル類が使用されている (図1)。2010年度のフタル酸エステル類国内生産実績は約23万トンであり、そのうちジ-2-エチルヘキシルフタレート (DEHP) が60%を占め、DINP、DIDPがそれに続いている¹⁾。しかしながらフタル酸エステル類には、女性ホルモンに似た作用を誘発する内分泌かく乱物質 (いわゆる環境ホルモン) の疑いがあると指摘されていることから、厚生労働省通知食安発0906第1号において、玩具や包装容器中のDEHP等6種のフタル酸エステルが規制対象となった²⁾。また規制対象外の製品であっても、独自の基準でフタル酸エステル類を禁止物質に指定するセットメーカーが増えており、フタル酸エステル類の分析技術の重要性が高まっている。

PVC製品 (玩具および包装容器) 中のフタル酸エステル類の分析公定法は、食安発0906第4号に規定されており³⁾、サンプルを40℃でアセトン/n-ヘキサン中

に一晩浸漬しフタル酸エステルを抽出する手法を定めている。しかしながら本法に規定された浸漬抽出法では抽出に時間がかかることから、一般的な抽出法であるソックスレー抽出、超音波抽出を用いた分析法や^{4), 5)}、最近では熱抽出を用いた簡易分析法等も検討されるようになった^{6), 7)}。このように様々な抽出法が検討されている一方で、これらの抽出法とフタル酸エステルの抽出効率の関係については、これまでのところ十分な報告がなされていない。そこで今回、PVC製品中のフタル酸エステルの最適な抽出条件を明らかにすることを目的として、抽出法と抽出効率の関係について詳細な調査を行った。

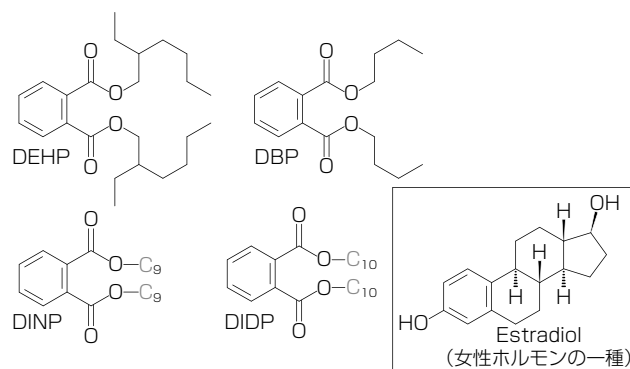


図1 代表的なフタル酸エステル類および女性ホルモンの分子構造

Fig. 1. Molecular structures of typical phthalates and one of the estrogens.

1 環境・分析センター

2 環境・分析センター センター長

2. 実 験

2.1 試薬および試験サンプル

フタル酸エステル標準物 (DEHP, DBP, DINP, およびDIDP) として関東化学製特級試薬を用いた。溶媒 (アセトン, n-ヘキサン, およびメタノール) には関東化学製農薬分析グレードを用いた。試験サンプルとした電線被覆用PVCペレットは, PVC樹脂にフタル酸エステル, 炭酸カルシウム, および安定剤が添加された一般的なPVCコンパウンドである (表 1)。

2.2 分析条件

PVCサンプルを 0.2 g秤量し, 3種の溶媒抽出法 (浸漬, 超音波, およびソックスレー抽出) を用いてフタル酸エステルの抽出を行った。この抽出液を 20 mlに定容し, ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) による分析で得られたクロマトグラムピーク面積値から, 絶対検量線法にて各フタル酸エステルの定量を行った。

表 1 一般的なPVCコンパウンド配合
Table 1. Typical composition of PVC compound.

成分	比率 (wt%)
ポリマ	PVC 40~60
可塑剤	DEHPなど 15~30
充填剤	炭酸カルシウム 10~30
安定剤	ハイドロタルサイト ステアリン酸 Zn/Caなど 1~10

表 2 今回検討した抽出条件
Table 2. Extraction condition of phthalate from PVC samples.

手法	溶媒	時間	サンプルサイズ
浸漬抽出法	Ac/Hex	0.33~18 hr.	ペレット (約 5 mm)
	MeOH	12 hr.	または<1 mmに裁断
超音波抽出法	Ac/Hex	5~90 min.	ペレット (約 5 mm)
	MeOH	30~90 min.	または<1 mmに裁断
ソックスレー抽出法	Ac/Hex	0.33~8 hr.	ペレット (約 5 mm)
	MeOH	1~8 hr.	または<1 mmに裁断

表 3 GC/MS測定条件
Table 3. Analytical condition of GC/MS.

装置	日本電子JNM-Q 1000 GC K 9
ガスクロマトグラフ	
キャリアガス	He (1.3 ml/min const., ヘッド圧 86 kPa)
インジェクション	スプリット (スプリット比 20)
インジェクション温度	300℃
カラム	Restek Rxi-5 Sil MS (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)
オープン温度	100℃ (1 min.) - 20℃ /min. - 320℃ (5 min.)
質量分析計	
インタフェース温度	250℃
イオン源温度	180℃
イオン化電圧	70 eV
モニタリング	EIスキャン (m/z 45-600)

抽出条件およびGC/MS測定条件を表 2 および表 3 に示した。

熱抽出法では, 1 mgのサンプル片を熱分解用SUSカップに入れて熱抽出炉にセットし, 加熱によって気化したフタル酸エステルをGC/MSにより分析した。なお熱抽出温度 200~400℃の範囲で調査を行った。

3. 結果および考察

3.1 浸漬抽出法 (公定法)

サンプルはペレットそのまま (長さ約 5 mm) または裁断して 1 mm角未満とした (図 2)。公定法 (食安発 0906 第 4 号) におりのアセトン/n-ヘキサン=7/3 (Ac/Hex), またはメタノール (MeOH) を溶媒として浸漬抽出を 12 hr行い, 公定法に順じて分析を行った際のDEHP回収率を図 3 に示した。溶媒がAc/Hex (弱~無極性溶媒) の場合, サンプルサイズに関わらず 96%という高い回収率が得られた。その際の変動係数 CV%は, ペレットでCV%=8.9 (N=5), 裁断したサンプルでCV%=5.7 (N=5) と良好であった。一方MeOH (高極性溶媒) では, ペレットのままでは 20%未満の回収率であり, サンプルを裁断すると改善されるものの 50%未満にとどまったことから, MeOHのように極性の

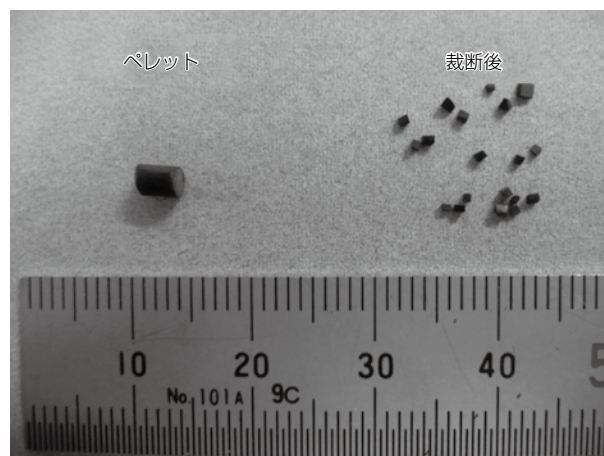


図 2 PVC樹脂サンプルの外観
Fig. 2. Appearance of PVC samples.

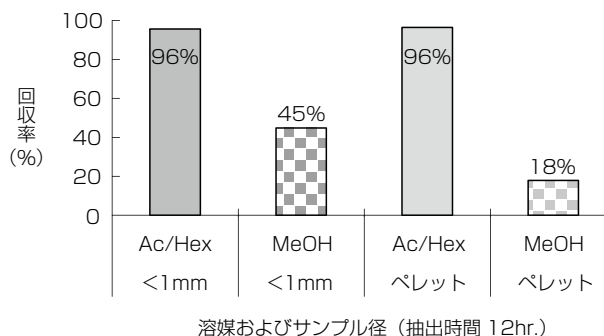


図 3 DEHP回収率の溶媒種とサンプルサイズ依存性
Fig. 3. Solvent species and sample size dependence of recovery rate of DEHP.

大きい溶媒はフタル酸エステルの抽出に不適であることが明らかになった。これはフタル酸エステル類の極性が小さいことに起因すると考えられる。

図 4 は、Ac/Hex 溶媒にて抽出時間を変えて分析を行った結果である。抽出時間 6 hr 以上で収率が 90% 以上となり、公定法で規定された抽出時間（一晚）は 6 hr 以上であることが確認された。

3.2 超音波抽出法およびソックスレー抽出法

汎用の抽出法である超音波抽出法およびソックスレー抽出法を用いて、表 2 の条件で分析を行った。

図 5 は超音波抽出法を用いた DEHP の分析結果を示している。浸漬抽出法の場合と同様に、Ac/Hex 溶媒ではほぼ 100% の高い回収率が得られたが、MeOH 溶媒では 20% 程度にとどまった。また、Ac/Hex 溶媒を用いて十分な回収率を得るのに必要な時間は、ペレットでは 90 min 以上掛かるのに対し、1 mm 未満に裁断することで 30 min まで大幅に短縮することができた。表面積が大きくなり溶媒との接触効率が向上したことによって、抽出速度が大きくなったと考えられる。

ソックスレー抽出法を用いた DEHP の分析結果を図 6 に示した。本法におけるフタル酸エステルの抽出に要する時間は、文献では 4~6 hr とされていた。しかしながら今回の調査において、ペレットの場合には文献どおり 4 hr 以上必要であったのに対し、裁断して表面積を大きくすることによって、2 hr という短時間で 100% 近い回収率が得られることを見出した。

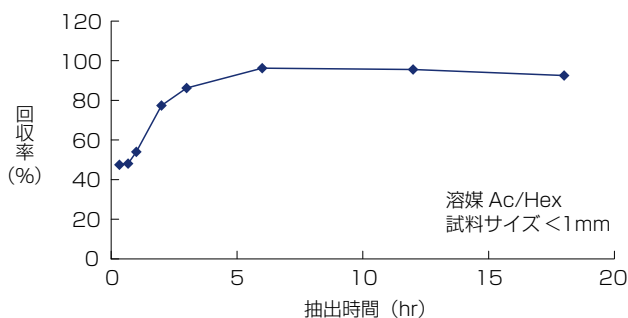


図 4 DEHP 回収率の浸漬時間依存性

Fig. 4. Soaking extraction time dependence of recovery rate of DEHP.

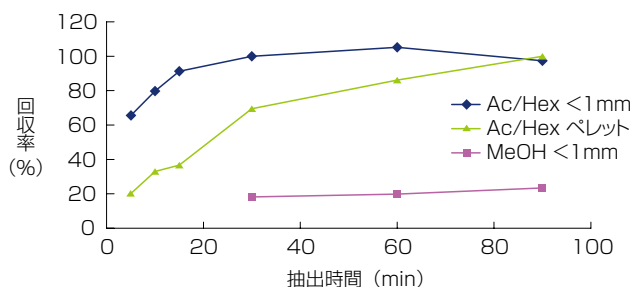


図 5 DEHP 回収率の超音波抽出時間および溶媒への依存性

Fig. 5. Ultrasonic extraction time and solvent species dependence of recovery rate of DEHP.

3.3 DEHP の直接分析（熱抽出）

図 7 に抽出温度を変えて熱抽出を行った際の DEHP 回収率を示した。200~300℃では抽出温度の上昇に伴い回収率が増加したが、350℃では逆に低下した。350℃での GC/MS クロマトグラムを確認したところ、DEHP の分解物である無水フタル酸および 2-エチルヘキサノールが検出されたことから、熱抽出温度 350℃では DEHP の一部が分解し回収率が低下してしまうことが判明した。この結果から、DEHP が十分な回収率が得られ、かつ熱分解が起きない熱抽出温度として、300℃が最適であることが明らかになった。

本法は前処理不要の簡便な手法であるが、変動係数 CV%=42 (N=5) と定量精度が低く、精密定量には不適であった。しかしながら精密定量の前のスクリーニング法として、フタル酸エステルの含有有無（検出下限 0.1 wt%）の判定には十分適用可能と考えられる。

3.4 DEHP 以外のフタル酸エステル類の分析

DEHP 以外のフタル酸エステル類 (DBP, DINP, および DIDP) についても DEHP と同様の検討を行い、各抽出法における最適な抽出条件を明らかにした。結果を表 4 に示した。

DEHP と同様に、抽出に適した溶媒は Ac/Hex で、サンプルサイズが小さくなると抽出速度は大きくなった。また浸漬抽出法およびソックスレー抽出法では、最適抽出時間がフタル酸エステルの分子量 (DBP<DEHP<DINP<DIDP) に依存する傾向が見られたが、超音波抽

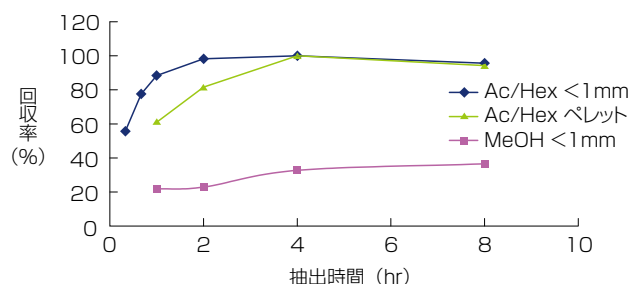


図 6 DEHP 回収率のソックスレー抽出時間および溶媒への依存性

Fig. 6. Soxhlet extraction time and solvent species dependence of recovery rate of DEHP.

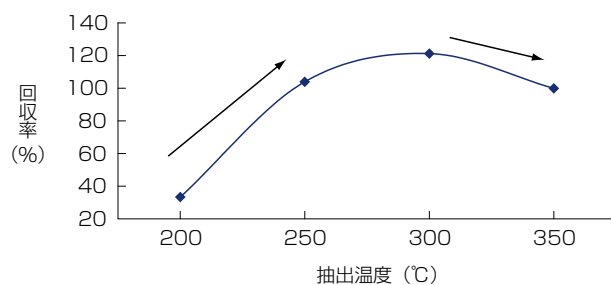


図 7 DEHP 回収率の熱抽出温度への依存性

Fig. 7. Thermal extraction temperature dependence of recovery rate of DEHP.

表4 各フタル酸エステルの最適な抽出条件
Table 4. The optimal extraction condition for each phthalate.

フタル酸エステル	抽出法・条件		
DEHP	抽出時間	浸漬	≥ 6 hr
		超音波	≥ 30 min
		ソックスレー	≥ 2 hr
	溶媒	Ac/Hexなど弱～無極性	
	サンプル形状	表面積が大きいほど良	
	熱抽出温度	300℃	
DBP	抽出時間	浸漬	≥ 3 hr
		超音波	≥ 30 min
		ソックスレー	≥ 2 hr
	溶媒	Ac/Hexなど弱～無極性	
	サンプル形状	表面積が大きいほど良	
	熱抽出温度	200℃	
DINP	抽出時間	浸漬	≥ 6 hr
		超音波	≥ 30 min
		ソックスレー	≥ 3 hr
	溶媒	Ac/Hexなど弱～無極性	
	サンプル形状	表面積が大きいほど良	
	熱抽出温度	300℃	
DIDP	抽出時間	浸漬	≥ 6 hr
		超音波	≥ 30 min
		ソックスレー	≥ 3.5 hr
	溶媒	Ac/Hexなど弱～無極性	
	サンプル形状	表面積が大きいほど良	
	熱抽出温度	300℃	

出法ではいずれのフタル酸エステルにおいても抽出時間30 minの条件で100%近い回収率を得られることが明らかになった。これは各フタル酸エステルの分子運動性や熱安定性等の差異が、抽出条件に反映したものと推察された。

4. むすび

PVC樹脂中フタル酸エステル類について、浸漬抽出法、超音波抽出法、ソックスレー抽出法、および熱抽出法それぞれにおける最適な抽出条件を見出した。それにより目的に応じた抽出法の使い分けが可能となった。例えば、顧客からの公定法による調査要求には浸漬抽出法、開発部門からの短期間での調査要求においては超音波抽出法、スクリーニング法として熱抽出法といった、最適な手法が選択できる。

今後も、新規材料、環境負荷物質等の分析法の開発を継続し、当社の環境マネージメントに貢献していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 塩ビ工業・環境協会ウェブサイト http://www.vec.gr.jp/lib/lib2_6.html
- 2) 厚生労働省通知 食安発0906第1号
- 3) 厚生労働省通知 食安発0906第4号
- 4) C. Yamasaki, M. Maeda, and H. Hirano: "Analysis of Phthalate Derivatives in Kampo Medicinal Products", J. Trad. Med., 2009, 26, 93-96
- 5) X. K. Wang, W. L. Guo, P. R. Mehg, and J. A. Gan: "Analysis of Phthalate Esters in Air, Soil and Plants in Plastic Film Greenhouse", Chinese Chemical Letters, 2002, 13, 6
- 6) T. Yuzawa, C. Watanabe, R. R. Freeman, and S. Tsuge: "Rapid and Simple Determination of Phthalates in Plastic Toys by Thermal Desorption-GC/MS Method", Anal. Sci., 2009, 25, 1057
- 7) 國井ら: "熱脱着GC/MS分析によるプラスチック玩具中のフタル酸エステルの簡易定量分析", 2009年第14回高分子分析討論会講演要旨集 II-08