

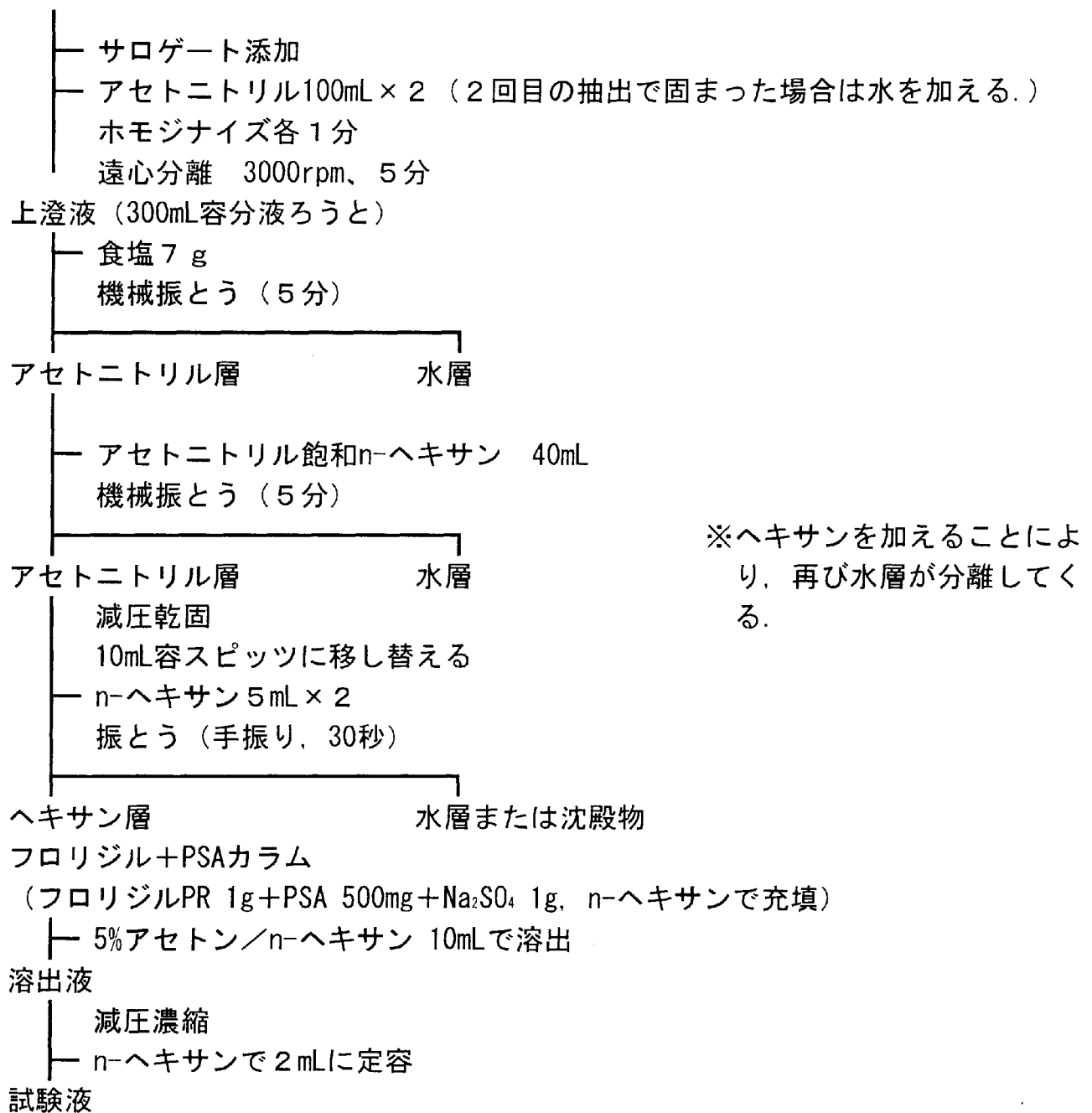
Scheme 1 食品混合物中のフタル酸エステル類試験法

添加濃度：DBP, DEHP 80ng/g DiOP, DiNP 160ng/g その他 10ng/g

アセトニトリル溶液 1 mLとして添加

サロゲート濃度：d-体 各40ng/g, ヘキサン溶液 1 mLとして添加

試料 (ホモジネート) 50g



水50mLを同様に操作して空試験を行い、操作ブランク値を求める。

PSA+フロリジルカラム：アセトン10mL、次いでヘキサン10mLで予備洗浄する。

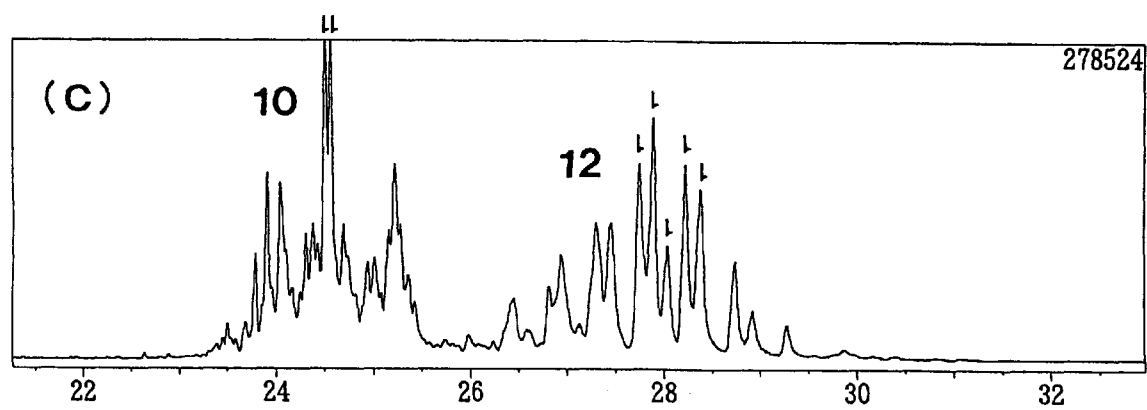
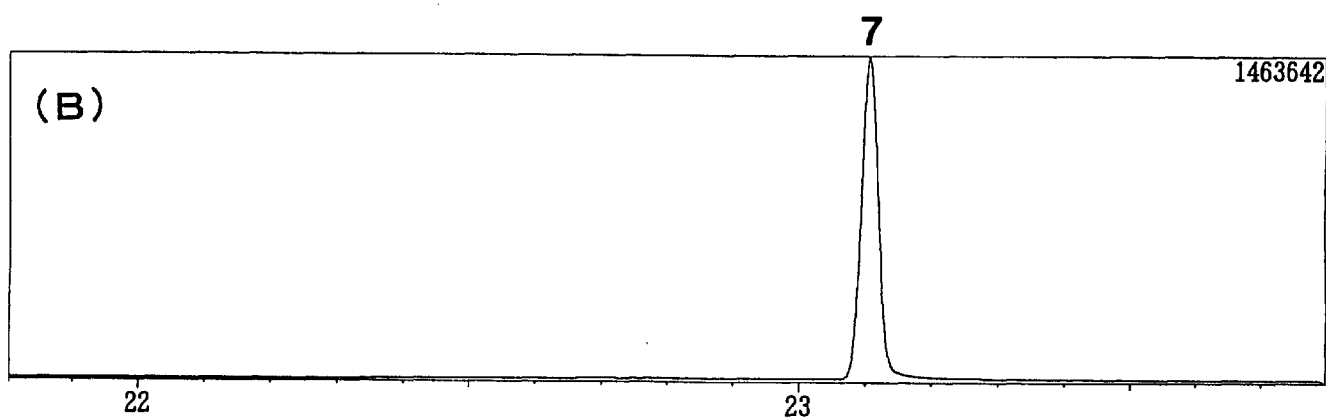
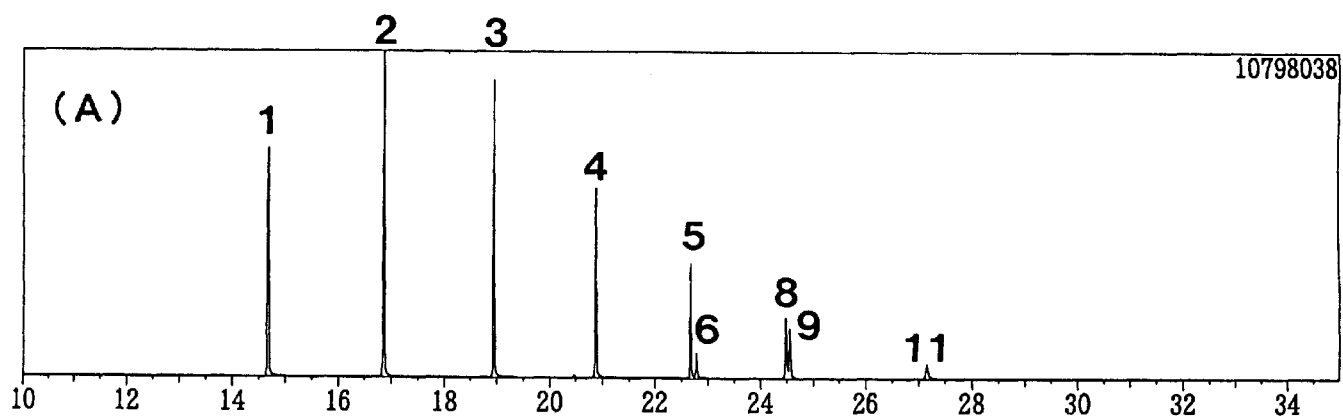
Table 1. 調査対象とした11種のフタル酸エステル類及び1種のアジピン酸エステル

No.	化合物名	略称	定量イオン (m/e)	確認イオン (m/e)	サロゲート	相対保持 時間 (RRT)*1
1	フタル酸ジエチル	DEP	149	177	DEP-d4	0.644
2	フタル酸ジ-n-プロピル	DPrP	149	191, 209	DPrP-d4	0.740
3	フタル酸ジ-n-ブチル	DBP	149	104, 150	DBP-d4	0.831
4	フタル酸ジ-n-ペンチル	DPeP	149	237	DPeP-d4	0.916
5	フタル酸ジ-n-ヘキシル	DHexP	149	251	DHexP-d4	0.995
6	フタル酸-n-ブチルベンジル	BBP	149	206	BBP-d4	1.000
7	アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHA	129	147	DEHA-d8	1.014
8	フタル酸ジシクロヘキシル	DcHP	149	167	DcHP-d4	1.074
9	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHP	149	167, 279	DEHP-d4	1.078
10	フタル酸ジイソオクチル	DiOP	149	279	DOP-d4	1.099
11	フタル酸ジ-n-オクチル	DOP	149	279	DOP-d4	1.191
12	フタル酸ジイソノニル	DiNP	293	149	DNP-d4	1.261

*1 BBPの保持時間を1として表した相対保持時間。BBPの保持時間は22.775分。

DiOP及びDiNPの相対保持時間は、最も高いピークのもの。

フタル酸エステル類のサロゲートの定量イオンは153。DEHA-d8の定量イオンは137。



R e t e n t i o n t i m e (m i n)

Fig. 1 11種フタル酸エステル及びDEHAのクロマトグラム例

(A) $m/e=149$; 各フタル酸エステルの注入量は 5ng. (B) $m/e=129$; DEHAの注入量は 5ng.
 (C) $m/e=149$; DiOP 及び DiNPの注入量は各 4 μ g. 矢印は定量に用いたピークを示す.
 図中の番号はTable 1 の番号に対応. 各枠右上の数字はフルスケールの相対強度を示す.

Table 2. 空試験におけるd-体の添加回収率(%)添加量はすべて40ng/g

No.	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
1	6.7	22.1	37.7	48.2	55.5	52.9	31.1	56.1	41.8	38.8	26.1
2	50.7	49.2	57.5	71.6	70.3	66.9	41.6	71.0	51.4	46.1	31.0
3	30.2	28.5	47.2	62.6	62.7	57.6	37.5	63.3	45.8	41.3	28.0
4	57.6	57.7	75.5	85.1	81.0	94.8	45.0	87.5	58.5	56.0	37.2
4試行の平均	36.3	39.4	54.5	66.9	67.4	68.1	38.8	69.5	49.4	45.6	30.6
同上 SD	22.9	16.8	16.2	15.5	10.9	18.8	6.0	13.5	7.2	7.6	4.9

Table 3. 空試験におけるフタル酸エステル類の添加回収率(%) (サロゲートの回収率で補正)

Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DINP
添加量(ng/g)	2	2	16	2	2	2	2	2	16	32	2	32
試行1	100.7	93.4	88.5	97.2	95.1	91.3	96.0	88.0	56.3	123.2	83.2	141.3
試行2	99.3	95.7	92.3	98.9	95.3	95.1	97.6	90.4	76.8	117.6	87.5	144.3
平均	100.0	94.6	90.4	98.0	95.2	93.2	96.8	89.2	66.6	120.4	85.4	142.8

Table 4. 各種試料からのd-体の添加回収率(%)添加量はすべて40ng/g

Sample名	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
模擬朝食	89.3	89.2	89.2	88.5	81.0	101.4	52.3	87.7	55.0	54.8	43.6
市販弁当	83.5	86.5	87.2	84.3	72.1	88.6	31.3	82.0	41.3	37.4	23.3
模擬夕食	86.2	88.9	89.4	87.9	80.3	94.7	48.8	87.8	56.8	56.7	45.4

4試行の平均値。市販弁当の添加量は他の試料の2倍。

Table 5. 各種試料からのフタル酸エステルの添加回収率(%) (サロゲートの回収率で補正)

Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DINP
添加量(ng/g)	10	10	80	10	10	10	10	10	80	160	10	160
模擬朝食	93.5	93.9	89.5	93.3	96.4	98.8	79.1	91.0	81.6	117.5	62.5	119.7
市販弁当	100.5	100.2	88.4	97.9	98.6	-	-	97.7	88.4	113.7	87.6	132.2
模擬夕食	93.2	92.8	84.8	93.6	93.7	-	-	83.5	-	100.4	95.7	95.6

3試行の平均値。市販弁当の添加量は他の試料の2倍。
 -: 試料に高濃度に含まれていなかったため回収率が求められなかった。

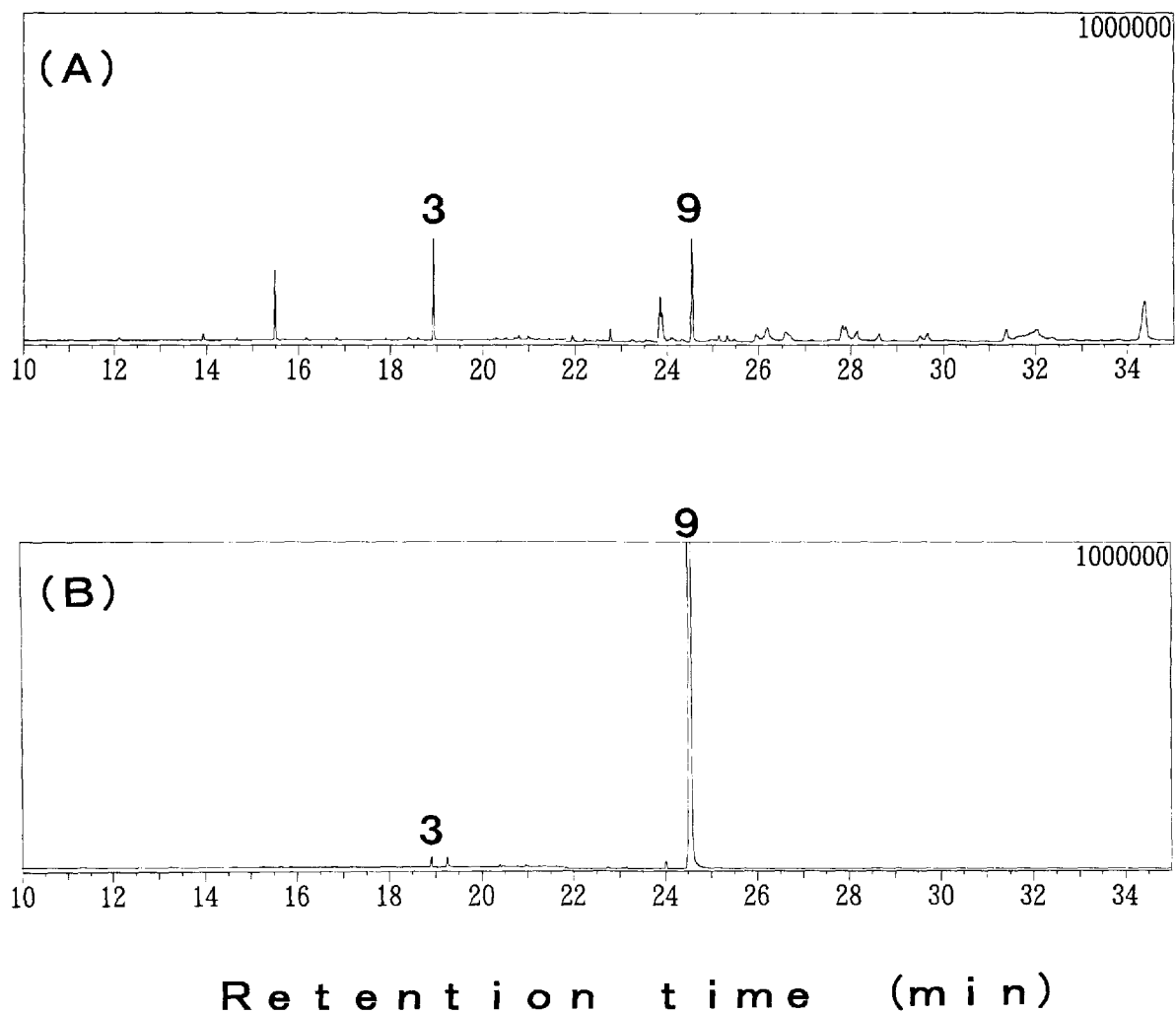


Fig. 2 病院給食の試験溶液のクロマトグラム例

(A) X病院10月13日朝食；検出器電圧1.30kV. (B) X病院10月15日夕食；検出器電圧1.00kV（高濃度のDEHPを検出した例）. 図中の番号はTable 1の番号に対応. 各枠右上の数字はフルスケールの相対強度を示す.

Table 6. クロスチェックにおける操作ブランクのd-体回収率(各機関とも3試行の平均値, 単位%)

No.	Sample名	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
1	機関A	56.6	62.4	63.4	63.5	58.7	57.7	31.4	58.3	35.0	34.1	22.3	
2	機関B	52.5	56.0	69.0	77.9	76.0	81.4	45.6	77.7	50.8	54.6	39.7	
3	機関C	64.6	68.9	71.0	68.8	60.4	81.5	29.3	72.0	35.0	33.2	17.5	
	3機関の平均	57.9	62.4	67.8	70.1	65.1	73.5	35.5	69.3	40.3	40.7	26.5	
	SD(%)	6.2	6.5	3.9	7.3	9.5	13.7	8.8	9.9	9.2	12.1	11.7	
	CV(%)	10.6	10.4	5.8	10.4	14.7	18.7	24.9	14.3	22.7	29.8	44.1	

Table 7. クロスチェックにおける無添加試料のd-体回収率(各機関とも3試行の平均値, 単位%)

No.	Sample名	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
1	機関A	86.2	90.6	94.0	103.4	92.9	103.7	61.7	105.1	79.4	69.4	63.6
2	機関B	92.0	93.3	93.6	84.9	74.1	90.2	39.9	80.4	47.4	52.1	33.0
3	機関C	76.0	71.8	68.5	65.1	53.5	82.6	30.1	67.4	29.6	31.1	22.9
	3機関の平均	84.7	85.2	85.4	84.5	73.5	92.1	43.9	84.3	52.1	50.9	39.8
	SD(%)	8.1	11.7	14.6	19.2	19.7	10.7	16.2	19.2	25.2	19.2	21.2
	CV(%)	9.5	13.8	17.2	22.7	26.8	11.6	36.8	22.8	48.4	37.6	53.2

Table 8. クロスチェックにおける添加試料のd-体回収率(各機関とも3試行の平均値, 単位%)

No.	Sample名	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
1	機関A	79.7	84.5	87.9	97.2	88.4	98.5	59.2	102.0	74.9	67.6	61.5
2	機関B	105.0	106.0	102.6	95.5	86.0	105.8	53.4	95.6	52.2	59.7	35.7
3	機関C	56.2	49.2	43.7	39.1	32.7	59.9	16.6	41.3	20.3	21.0	14.1
	3機関の平均	80.3	79.9	78.0	77.3	69.0	88.1	43.1	79.6	49.2	49.4	37.1
	SD(%)	24.4	28.7	30.7	33.0	31.4	24.7	23.1	33.4	27.4	24.9	23.7
	CV(%)	30.4	35.9	39.3	42.8	45.6	28.0	53.6	41.9	55.8	50.4	64.0

Table 9. クロスチェックにおける操作ブランクからのPhE検出量(各機関とも3試行の平均値, 単位試料中ng/g相当)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
1	機関A	0.4	0.0	15.3	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	3.9	0.0	0.0	0.0
2	機関B	0.1	0.1	3.5	0.1	0.0	0.0	0.1	0.3	3.4	0.0	0.0	0.0
3	機関C	0.1	0.0	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0
	3機関の平均	0.2	0.0	7.4	0.0	0.0	0.4	0.0	0.1	3.3	0.0	0.0	0.0

Table 10. クロスチェックにおける操作ブランク値の標準偏差(各機関とも3試行より求めた, 単位ng/g)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
1	機関A	0.2	0.0	4.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0
2	機関B	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0
3	機関C	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.0
	3機関の平均	0.1	0.0	1.8	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0

Table 11. クロスチェックにおける検出下限値(単位ng/g)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
1	機関A	0.5	0.0	12.9	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0
	L0D1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	4	0.1	4
	L0D2	0.5	0.1	12.9	0.1	0.1	0.7	0.1	0.1	1.5	4	0.1	4
2	機関B	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0
	L0D1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.8	0.5	0.5	0.5	5	0.5	6
	L0D2	0.3	0.3	3.0	0.3	0.3	0.8	0.5	0.5	2.1	5	0.5	6
3	機関C	0.1	0.0	0.4	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	6.6	0.0	0.1	0.0
	L0D1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	10	0.2	10
	L0D2	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	6.6	10	0.2	10
	L0D3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	6.6	10	0.2	10

試料中濃度に換算した値 (ng/g)。

L0D1は操作ブランク値の標準偏差の3倍。

L0D2はGC/MSの機械的な検出下限値(S/N=3)

L0D3はL0D1及びL0D2の大きい方。測定値の算出に使用したL0DはL0D3である。

Table 12. クロスチェックにおける試料への添加回収率(各機関とも3試行の平均値, 単位%)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
	添加量(ng/g)	10	10	80	10	10	10	100	10	5000	160	10	160
1	機関A	104.0	101.3	99.3	94.4	96.4	113.2	81.2	96.1	98.3	106.6	93.2	135.2
2	機関B	100.8	99.7	99.3	95.6	99.2	104.0	80.1	93.9	94.4	76.4	93.1	122.4
3	機関C	95.9	94.4	92.5	95.7	95.6	80.2	71.7	87.9	80.0	114.8	89.0	125.6
	3機関の平均	100.2	98.5	97.0	95.2	97.0	99.1	77.7	92.7	90.9	99.3	91.7	127.7
	SD(%)	4.1	3.6	3.9	0.8	1.9	17.0	5.2	4.2	9.6	20.3	2.4	6.7
	CV(%)	4.1	3.7	4.0	0.8	1.9	17.2	6.7	4.6	10.6	20.4	2.6	5.2

Table 13. クロスチェックにおける同一試料からのPhE検出量(各機関とも3試行の平均値, 単位ng/g)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
1	機関A	ND	ND	ND	ND	ND	6.8	62.0	ND	5815.9	ND	1.5	ND
2	機関B	0.3	ND	4.6	ND	ND	6.1	59.8	0.1	5831.3	0.7	0.6	16.3
3	機関C	ND	ND	ND	ND	ND	5.7	51.6	ND	6324.9	ND	1.4	ND
	3機関の平均						6.2	57.8		5990.7		1.2	
	SD(%)						0.5	5.5		289.6		0.5	
	CV(%)						8.5	9.5		4.8		38.9	

Table 14. 市販弁当の内容及びび容器包装

NO.	購入日	容器・包装		内容							
		本体	ふた	外装	調味料容器	小分け容器	バランスシート*	重量(g)	主食	副食	調味料
1	8/18	合成樹脂製 (黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん 1	フィルムカツ プ4	なし	414.4	白飯,黒 ゴマ,小 梅	ごまそかけ,煮物(高野豆腐,人参,しいたけ, さざみ昆布),はるさめの梅肉あえ,コールスロー サラダ,レモンソース,えんどう卵とし,ひしきと 参の煮物	しょうゆ
2	8/19	ポリプロピ レン(黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん 1	なし	透明 1	382.2	白飯,黒 ゴマ,小 梅	ハンバーグ,鶏唐揚げ,卵焼き,ちゅう天ぶら,ス ライスハム,焼きそば,コーンサラダ,漬け物(大 根,きゅうり)	ソース
3	8/25	合成樹脂製 (黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリ袋 1	フィルムカツ プ2	なし	376.4	白飯,黒 ゴマ,小 梅	海老天ぶら,鶏肉照り焼き,ミニトボール,しゅうま い,卵焼き,人参とささみ昆布の煮物,肉じゃが (人参,糸こんにゃく),福神漬	しょうゆ
4	8/26	ポリスチレ ン(赤色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん 1	フィルムカツ プ2	なし	402.9	白飯,黒 ゴマ,小 梅	魚切り身,ミニトボール,チーズの肉巻きフライ,野 菜かきあげ,ちゅう天ぶら,かまぼこ,卵焼き,煮物 そぼろあんかけ(がんもどき,ふき,人参,こんにゃ く),ひしき煮,福神漬	しょうゆ
5	8/27	合成樹脂製 (黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん 1	フィルムカツ プ2	なし	342.2	白飯,黒 ゴマ,小 梅	紅鮭切り身,野菜かきあげ,卵焼き,昆布と人参の 煮物,コールスローサラダ,かぼちゃあんかけ,福 神漬	しょうゆ
6	8/31	ン(白色,内 面のみ黒 色)	ポリスチレ ン(透明)	ラップ	ポリびん 2	プ1,三角 形のポリ容 器 1	透明 1	482.7	白飯,黒 ゴマ,梅 干し	チャップあえ,焼きうどん,バゼリ,ポテトサラダ(人 参,コーン),カニカマボコと卵の天ぶら,魚切り 身,しゅうまい,切り干し大根煮(油揚げ),漬け物 (大根)	ソース, しょうゆ
7	9/10	発泡スチ ロールの外 枠と合成樹 脂製内容器	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん 1	フィルムカツ プ2	なし	415.7	白飯,黒 ゴマ,小 梅	紅鮭切り身,卵焼き,いか天ぶら,ミニトボール,き さみ昆布と油揚げの煮物,煮物(しいたけ,こん にやく,人参,ふき,たけのこ),ひしきとこんにゃく の煮物,福神漬	しょうゆ
8	9/13	ポリスチレ ン(黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん 1	なし	なし	365.3	白飯,の り,昆布 佃煮	鮭切り身,ちゅう天ぶら,コロッコ,卵焼き,ウイン ナー,焼きそば(豚肉),紅しょうが,きんぴらごぼう (人参)	ソース
9	9/14	合成樹脂製 (外赤色, 内黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん 1	ポリ容器	なし	416.0	白飯,黒 ゴマ	魚切り身,卵焼き,鶏からあげ,魚フライ,かぼちゃ 天ぶら,ミニトボール,ちゅうの煮物,里芋煮物,昆 布佃煮(ごま)	しょうゆ
10	9/24	合成樹脂製 (黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん 2	プ1,三角 形のポリ容 器 1	なし	400.6	白飯,黒 ゴマ,小 梅	魚切り身,あじ天ぶら,コロッコ,スパゲティ チャップ和え,ポテトサラダ(コーン),揚げしゅうま い,切り干し大根煮(人参),カニカマボコ入り卵焼 き,焼きそば,漬け物(大根)	ソース, しょうゆ

* 食材に載せてあるソース類が他の食材に移らないようにするためのかぶせるもの

Table 15. 定食の内容及び容器

NO.	購入日	重量(g)	米飯		汁物		漬け物		副食1		副食2		副食3	調味料	
			容器	内容	容器	内容	容器	内容	容器	内容	容器	内容			
1	9/17	606.0	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	椀(合成樹脂製)	みそ汁(ろず)まき麸,わかめ,ねぎ	皿(メラミン樹脂)	たくあん	皿(陶器)	魚フライタルソース,スパゲティ,ミネソス,和え,キャベツ,きゅうり,トマト	小鉢(陶器)	酢豚(豚肉,人参,たまねぎ)			
2	9/17	566.6	皿(陶器)	白飯	椀(合成樹脂製)	みそ汁(ろず)まき麸,みつば	皿(陶器)		皿(陶器)	魚フライ,トンカツ,スパゲティ,ケチャップ和え,キャベツ,パセリ,からし					
3	9/29	645.0	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	ふた付き椀 (合成樹脂製)	赤出しぬぎ,えのき,わかめ	皿(陶器)	かぶ(根,葉)	皿(陶器)	鶏照り焼き(白ねぎ,青ねぎ),海老団子の唐揚げ,ポテトサラダ(きゅうり,キャベツ),レタス,人参,フレンチドレッシング					
4	9/30	645.1	弁当箱(合成樹脂製)	白飯	椀(合成樹脂製)	みそ汁(ぬぎ,わかめ,豆腐)	弁当箱(合成樹脂製)	大根,きゅうり	弁当箱(合成樹脂製)	鶏唐揚げ,レモン,キャベツ,パセリ,レタス,ミニトマト,ドレッシング	弁当箱(合成樹脂製)	はんぺん,糸こんにゃく	弁当箱(合成樹脂製)	わかめ,サラダ,唐辛子	
5	9/30	583.3	皿(陶器)	白飯	カップ(陶器)	みそ汁(油揚げ,ねぎ,えのき)	皿(陶器)		皿(陶器)	ハンバーグ(ミンチ,タルソース),海老のせ,クリームコロッケ(ケチャップソース),キャベツ,トマト,レタス,パセリ,きゅうり,フレンチドレッシング					
6	10/5	565.4	弁当箱(合成樹脂製)	白飯,黒ごま	椀(合成樹脂製)	みそ汁(わかめ,油揚げ,ねぎ)	弁当箱(合成樹脂製)	きゅうり,しば漬け	弁当箱(合成樹脂製)	ほたてフライ(タルタルソース),キャベツ,きゅうり,トマト	弁当箱(合成樹脂製)	焼肉(牛肉,たまねぎ,ピーマン)	弁当箱(合成樹脂製)	さんぴん(れんこん,こんにゃく),ひじき煮(人参)	
7	10/5	539.2	椀(陶器)	白飯	ふた付き椀 (合成樹脂製)	赤出しぬぎ,わかめ,巻き麸	皿(陶器)	大根,べつたら,漬け,きゅうり,しば漬け,水菜	皿(陶器)	うなぎかば焼き,大葉,はじかみ葉,粉さんしょう	ふた付き椀(陶器)	炊き合わせ(いも,なんきん,きぬさや,ごぼう,だけ,信田巻)	ふた付き椀(陶器)	茶碗蒸し(しいたけ,かまぼこ,ぎなんなん,鶏肉,三つ葉)	
8	10/14	486.5	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	椀(合成樹脂製)	みそ汁(ぬぎ,豆腐),かき玉汁(卵,レモン,かいわれ)	皿(合成樹脂製)	たくあん	皿(メラミン)	ちや天ぷら,スパゲティ,ミネソス,和え,サニーレタス,キャベツ	小鉢(メラミン)	刺身(こんにゃく,サニーレタス)			
9	10/14	615.5	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	ふた付き椀 (合成樹脂製)	みそ汁(れ)	皿(陶器)	たくあん	皿(陶器)	煮付け(めいれい,豆腐)	小鉢(陶器)	筑前煮(れんこん,こんにゃく,人参,しいたけ,ごぼう)	小鉢(陶器)	南蛮漬け(ゆんばち,鯛,たまねぎ,人参)	
10	11/10	671.1	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	ふた付き椀 (メラミン)	みそ汁(油揚げ,ねぎ,えのき)	皿(陶器)	きゅうり,大根	皿(陶器)	サラダ(グリーンピース,人参,キャベツ,紫キャベツ,人参,きゅうり,レタス,クレソン,トマト)				皿(メラミン)	たれ