

原 著

フェノール樹脂容器等からのGC/MS-SIM による14種フェノール類の測定

小川正彦, 富森聡子, 林克弘, 佐藤誠, 志村恭子

近年の内分泌攪乱性を疑われる物質のカップ麺容器からの溶出論議以後、容器からの溶出する化学物質の個別量を測定することが求められるようになってきた。そこで、フェノール樹脂から溶出する物質のうち、塩素原子が1~3個結合したクロロフェノール及びクレゾールの14種類の測定について検討し、フェノール樹脂容器等からの溶出試験を行ったところ、以下の結果を得た。

1. フェノール類 14 種及びフェノールのGC/MSによる測定は、m-クレゾールと p-クレゾールを含量として、検出限界が試料表面積当たり $0.08 \sim 0.2\text{ng/cm}^2$ となる溶出微量成分の測定に十分なものであった。
2. 容器からの溶出条件及びジクロロメタン層への転溶条件の違いによるフェノール類の回収率の違いを検討したところ、最適と思われる条件を決定できた。
3. 容器等 20 種を測定したところ、参考に行ったフェノールを含め、クレゾール 3 種、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,5-ジクロロフェノール及び 2,4,6-トリクロロフェノールが検出された。フェノール樹脂+木粉及びカシュー塗装から、クレゾールが 20ng/cm^2 以上検出された試料があった。内分泌攪乱性が疑われる 2,4-ジクロロフェノールはいずれの試料からも検出されなかった。
4. すべての試料から検出されたクレゾールの構成比について検討したところ、樹脂素材と塗装とで、o-クレゾール比が異なった。

キーワード：フェノール類，クレゾール，2,4-ジクロロフェノール，フェノール樹脂，食器

はじめに

食品衛生法¹⁾では、器具・容器包装からのフェノール類の溶出に関する規格が、フェノール類総量として定められ、トリプロモ法又は 4-アミノアンチピリン法の吸光度法により測定されている。この方法は、フェノール類の種類を特に考慮していない。これは溶出するフェノール類のほとんどがフェノールであることによるが、近年の内分泌攪乱物質を疑われる物質のカップ麺容器からの溶出論議以後、容器からの溶出する化学物質の個別量を測定することが求められるようになってきた。そこで筆者らは、フェノール樹脂から溶出する物質のうち、内分泌攪乱物質を疑われる 2,4-ジクロロフェノール²⁾を含む塩素原子を 1~3 個結合したクロロフェノール及びクレゾールの 14 種類の測定について検討し、フェノール樹脂容器等からの溶出試験を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料及び試薬

試料：使用した試料は、フェノール樹脂（カシュー樹脂を含む）を材質として使用又は塗装した表 1 の試料を用いた。

各フェノール類標準品：使用したフェノール類 15 種は、表 2 に示したリーデル・デ・ヘーン社製又はドクターエチレンストロファー社製標準品を用いた。

有機溶媒：アセトン及びジクロロメタンは和光純薬工業(株)製残留農薬・PCB試験用を用いた。

フェノール標準原液：フェノール標準品を水に溶解し、 1000i g/mL となるように水で調製した。これを文献³⁾に従って、水で希釈後、臭素酸・臭化カリウム溶液を加え、静置後ヨウ化カリウムを加えて、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、これと同様に行った空試験の滴定値との差から力価を求めた。

フェノール類標準原液：表 2 に示すフェノール標準品を除くフェノール類標準品をそれぞれアセトンに溶解し、 1000i g/mL となるようにアセトンで調製した。

フェノール標準溶液：フェノール標準原液を塩酸で pH2 に調製した後、ジクロロメタンで抽出し、 10i g/mL となるようジクロロメタンで希釈した。

フェノール類標準溶液：フェノール類標準原液をそれぞれ 20i g/mL となるようにジクロロメタンで希釈した。

表 1 対象とした試料

| 試料名 | 材質 | 塗装(下地塗装) | 1試料あたり表面積(cm ²) |
|----------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| 1 れんげ | 木 | フェノール塗装 | 9 0 |
| 2 へら | 竹 | フェノール塗装 | 8 7 |
| 3 スプーン | 竹 | フェノール塗装 | 8 1 |
| 4 箸 | 竹 | フェノール塗装 | 4 0 |
| 5 箸 | 竹 | フェノール塗装 | 3 5 |
| 6 箸 | 竹 | エポキシ塗装(フェノール塗装) | 5 9 |
| 7 箸 | 竹 | エポキシ塗装(フェノール塗装) | 5 9 |
| 8 弁当(ふた) | フェノール樹脂 | ウレタン塗装 | 5 0 3 |
| 9 茶殻入れ | フェノール樹脂 | ウレタン塗装 | 6 3 3 |
| 10 トレイ | フェノール樹脂 | ウレタン塗装 | 1 4 9 0 |
| 11 皿 | フェノール樹脂 + 木粉(48%) | カシュー塗装 | 2 9 4 |
| 12 湯ふた | フェノール樹脂 + 木粉(48%) | ウレタン塗装 | 1 4 4 |
| 13 椀 | フェノール樹脂 + 木粉(48%) | ウレタン塗装 | 4 9 4 |
| 14 椀 | フェノール樹脂 + 木粉(48%) | ウレタン塗装 | 4 4 6 |
| 15 丼 | フェノール樹脂 + 木粉(48%) | ウレタン塗装 | 9 8 5 |
| 16 椀 | フェノール樹脂 + 木粉(48%) | ウレタン塗装 | 4 6 9 |
| 17 椀 | フェノール樹脂 + 木粉(48%) | ウレタン塗装 | 4 6 3 |
| 18 椀 | フェノール樹脂 + 木粉(55%) | ウレタン塗装 | 4 1 0 |
| 19 湯呑み | フェノール樹脂 + 木粉(55%) | ウレタン塗装 | 4 1 2 |
| 20 椀 | フェノール樹脂 + 木粉(55%) | ウレタン塗装 | 4 9 2 |

フェノール類混合標準溶液 , : フェノール類標準原液のうち表 2 に示す標準溶液 又は を混合して, 各 5.0i g/mL となるようにジクロロメタンで調製した .

フェノール類混合標準溶液 , : フェノール類標準混合標準溶液 又は を 1.0i g/mL となるようにジクロロメタンで調製した .

2 . G C / M S 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ / 質量分析計 : (株)島津製作所製 GC-17A / QP-5050 シリーズ

キャピラリーカラム : J & W社製 DB-1 0.32mm i.d. x 30m , 膜厚 0.25µm

カラム槽温度 : 50 (2min) - 5 /min-200 (2min)

注入口温度 : 250

インターフェース温度 : 250

キャリアガス : H e (52kPa 定圧)

注入量 : 1µL (splitless)

3 . 測定方法

60 (椀等の熱水により使用するものにあつては 95) の水を試料表面積 1cm² 当たり 2mL の割合で抽出液として, 試料を抽出液に完全に浸して 30min 恒温槽 (水温と同じ温度) で抽出する . この抽出液を冷蔵庫で急冷し, かるく攪拌後 500mL を分取し, 2N-HCl 2mL を加え pH を 2.3 程度とした後, ジクロロメタン 50mL を加え 5min 振とうする . 静置後, ジクロロメタン層を分取

する . これを 2 回繰り返した後, 常温でジクロロメタン層を減圧及び窒素パージにて濃縮し 1mL としたものを試料溶液とした .

実験結果及び考察

1 . G C / M S のモニターイオンの検討

フェノール標準溶液及びフェノール類標準溶液を試験溶液として, G C / M S - T I C で測定を行い, 主なフラグメントイオンを確認し, モニターイオンを決定した . その結果を表 2 に示す . フェノールは測定対象ではないが, 今回の試料から最も高濃度で溶出すると考えられ, G C / M S の質量飽和現象も含めて, 測定上の妨害成分となることが推定されたので併せて条件を検討した . 異性体が多いためフラグメントイオンも同一となるため, G C 上で相互に分離することが必要と思われた .

2 . G C / M S の測定条件の検討

フェノール標準溶液, フェノール類標準溶液, フェノール類混合標準溶液 , フェノール類混合標準溶液 及びこれを混合したものを, 2.0i g/mL 又は適宜希釈しジクロロメタンで調製したものを試験溶液として, カラム及び昇温条件等測定条件を変更して G C / M S - S I M で測定した . このうち比較的分離のよい D B - 5 (長さ 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25µm) の昇温条件 50 (2min) 2 /min 140 (0min) 及び D B - 1 (長さ 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25µm) の昇温条件 50 (2min) 5

表 2 対象フェノール類のGC/M Sのフラグメントイオン及びモニターイオン

| No. | フェノール類の種類 | モニターイオン | 主なフラグメントイオン*1 | | | | | 標準試薬 の種類*2 |
|-----|------------------|---------|---------------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| | | m/z | S/N-1 | S/N-2 | S/N-3 | S/N-4 | S/N-5 | |
| 1 | フェノール | 94 | 94 | 66 | 65 | 84 | 86 | |
| 2 | o-クレゾール | 108 | 108 | 107 | 77 | 79 | 90 | |
| 3 | m-クレゾール | 108 | 108 | 107 | 79 | 77 | 90 | |
| 4 | p-クレゾール | 107 | 107 | 108 | 77 | 79 | 90 | |
| 5 | 2-クロロフェノール | 128 | 128 | 64 | 130 | 63 | 65 | |
| 6 | 3-クロロフェノール | 128 | 128 | 65 | 130 | 64 | 63 | |
| 7 | 4-クロロフェノール | 128 | 128 | 65 | 130 | 64 | 63 | |
| 8 | 2,3-ジクロロフェノール | 162 | 162 | 164 | 63 | 126 | 98 | |
| 9 | 2,4-ジクロロフェノール | 162 | 162 | 164 | 63 | 98 | 166 | |
| 10 | 2,5-ジクロロフェノール | 162 | 162 | 164 | 63 | 98 | 166 | |
| 11 | 2,6-ジクロロフェノール | 162 | 162 | 164 | 63 | 126 | 98 | |
| 12 | 3,4-ジクロロフェノール | 162 | 162 | 164 | 63 | 99 | 166 | |
| 13 | 3,5-ジクロロフェノール | 162 | 162 | 164 | 63 | 99 | 166 | |
| 14 | 2,3,6-トリクロロフェノール | 196 | 196 | 198 | 200 | 160 | 97 | |
| 15 | 2,4,6-トリクロロフェノール | 196 | 196 | 198 | 200 | 97 | 132 | |

* 1 : m/z 60 以上で S/N 比順のフラグメントイオン (5 位まで)

* 2 : 用いた標準試薬の種類
 リーデル・デ・ヘーン社製標準品
 ドクターエチレンストロファァ社製標準品

/min 200 (0min) のマスクロマトグラムを図 1 及び図 2 に、リテンションタイムを表 3 に示す。

DB - 1 の条件で、今回対象としたほとんどのフェノール類は分離できたが、m-クレゾールと p-クレゾールの分離はできなかった。また、2-クロロフェノールはフェノールとリテンションタイムがほぼ同じであるが、モニターイオンの選択で、妨害とはならなかった。ただ、対象試料からのフェノールの溶出量によっては GC/M S の質量飽和現象又は過電流により 2-クロロフェノールの測定を妨害するので、注意する必要がある。

3. 検出限界及び直線性の検討

DB - 1 の条件を用いてフェノール類の検出限界及び直線性の測定した。すなわち、フェノール類混合標準溶液及びフェノール類混合標準溶液を、ジクロロメタンで定容的に 1 倍から 100 倍 (5.0i g/mL から 0.05i g/mL) まで希釈したものを試験溶液として、表 2 のモニターイオンにより測定し、その S/N 比により定めた。その結果を表 4 に示す。

検出限界は試験溶液として 0.02 ~ 0.05i g/mL、試料表面積では 0.08 ~ 0.2ng/cm² であった。食品衛生法によるフェノール類の測定では、トリプロモ法又は 4-アミノアンチピリン法が用いられており、その判定基準 (限度基準) は主にフェノールを対象としているが、それぞれ 6000ng/cm² 及び 1000ng/cm² である。このことから、本試験法は、その 1/50000 までの測定可能であり、溶出微量成分の測定という点から十分な検出限界と考えられ

る。また、直線性も広い範囲で良好であり、実用に耐える測定法であるといえる。

4. 転溶条件の検討

フェノール類は、容器から抽出後、抽出液からフェノール類をジクロロメタンに転溶するが、このときの条件を検討した。まず、ジクロロメタンの使用量及び回数を検討した。その結果の一部を図 3 に示す。

回収率が最もよいのはジクロロメタン 200mL で 2 回又は 4 回で抽出する場合であった。しかし、本試験による対象物は特にフェノールが高濃度に溶出する。この場合、GC/M S の質量飽和現象又は過電流により、ほぼ同一のリテンションタイムとなる 2-クロロフェノールの測定が妨害される。これを防止するには、検出限界は低下するが最終試験溶液の濃縮率を低下させるか、試験溶液のフェノール量を減少させる必要がある。今回は、フェノール類の高感度分析が目的であり、溶出量の多いフェノールを対象としていないことから、フェノールの回収率が低くフェノール類 14 種がほぼ回収される、ジクロロメタン 50mL 2 回抽出により試験を行うこととした。次に水抽出液の pH を検討するため加える塩酸量を検討した。その結果の一部を図 4 に示す。

一般にフェノール類は酸性側でジクロロメタン層に移行しやすいと考えられたが、2N-HCl 1 ~ 4mL (pH2 ~ 3) で回収率が高くなった。また、フェノールは検討した塩酸量の範囲で 35 ~ 45 % の回収率であり、特に大きく増減しなかった。このことから、2N-HCl の添加量は 2mL

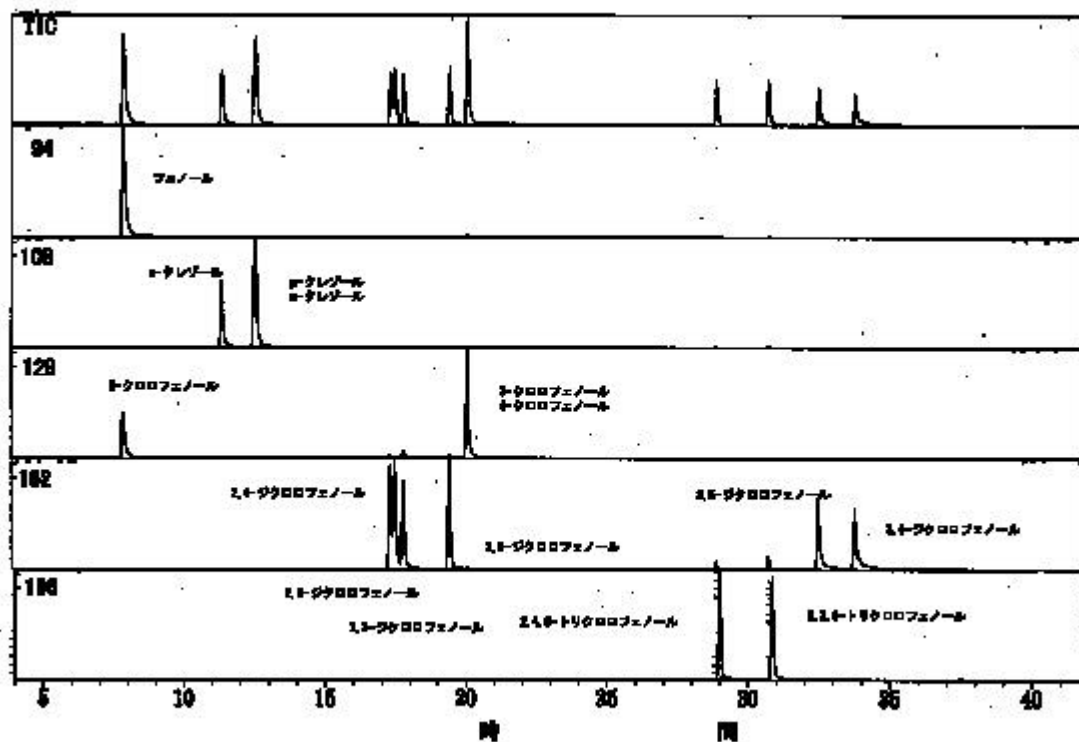


図1 DB-5のGC/MS-SIMクロマトグラム

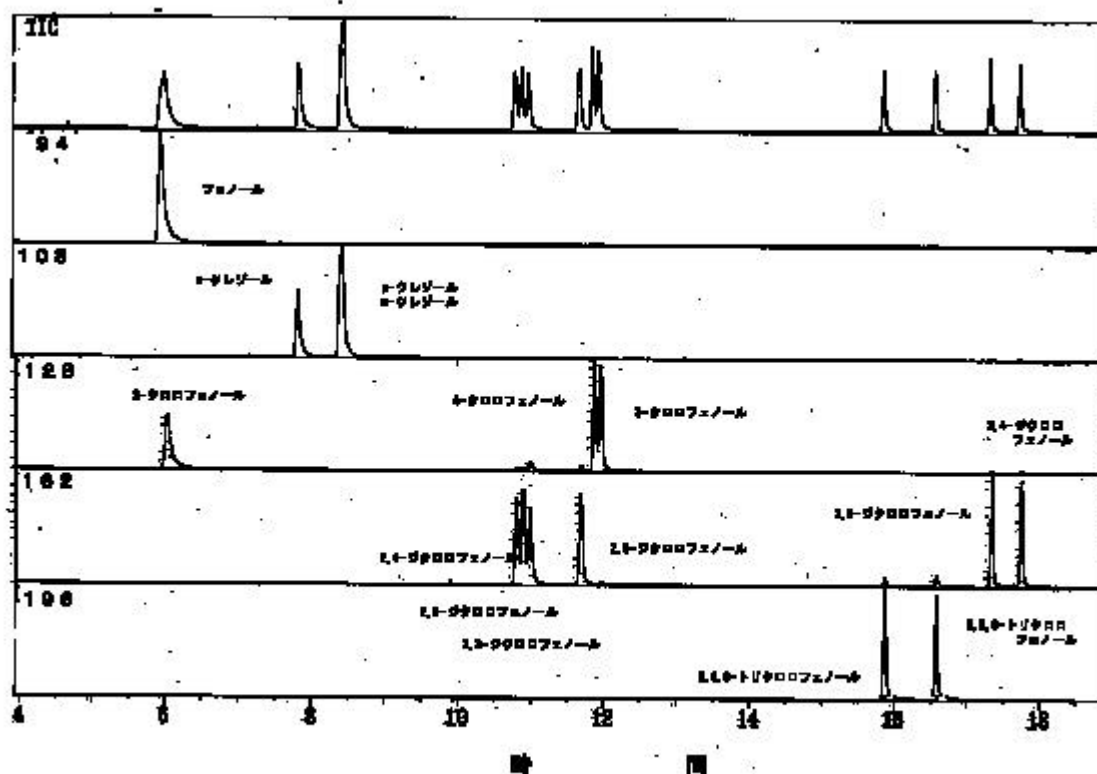


図2 DB-1のGC/MS-SIMクロマトグラム

表 3 対象フェノール類のGC/MSのリテンションタイム

| ピークNo.フェノール類の名称 | モニターイオン m/z | DB-1(5 /min) リテンションタイム(min) | DB-5(2 /min) リテンションタイム(min) | 標準溶液 |
|---------------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| 1 フェノール | 94 | 6.01 | 7.95 | |
| 2 o-クレゾール | 108 | 7.89 | 11.48 | |
| 3 m-クレゾール | 108 | 8.50 | 12.64 | |
| 4 p-クレゾール | 107 | 8.49 | 12.61 | |
| 5 2-クロロフェノール | 128 | 6.06 | 7.96 | |
| 6 3-クロロフェノール | 128 | 12.01 | 20.19 | |
| 7 4-クロロフェノール | 128 | 11.92 | 20.14 | |
| 8 2,3-ジクロロフェノール | 162 | 11.04 | 17.90 | |
| 9 2,4-ジクロロフェノール | 162 | 10.86 | 17.43 | |
| 10 2,5-ジクロロフェノール | 162 | 10.95 | 17.58 | |
| 11 2,6-ジクロロフェノール | 162 | 11.74 | 19.53 | |
| 12 3,4-ジクロロフェノール | 162 | 17.80 | 33.90 | |
| 13 3,5-ジクロロフェノール | 162 | 17.39 | 32.61 | |
| 14 2,3,6-トリクロロフェノール | 196 | 16.63 | 30.86 | |
| 15 2,4,6-トリクロロフェノール | 196 | 15.92 | 29.01 | |

表 4 対象フェノール類のGC/MSの検出限界及び直線性

| ピークNo.フェノール類の名称 | 検出限界(μ g/mL) | 検出限界(ng/cm^2) | 直線性(0.05 μ g/mL-5.0 μ g/mL) |
|---------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1 フェノール | 0.05 | 0.2 | 0.997 |
| 2 o-クレゾール | 0.02 | 0.08 | 0.998 |
| 3 m-クレゾール | 0.02 | 0.08 | 0.998 |
| 4 p-クレゾール | 0.02 | 0.08 | 0.999 |
| 5 2-クロロフェノール | 0.05 | 0.2 | 0.997 |
| 6 3-クロロフェノール | 0.02 | 0.08 | 0.999 |
| 7 4-クロロフェノール | 0.02 | 0.08 | 0.999 |
| 8 2,3-ジクロロフェノール | 0.05 | 0.2 | 0.998 |
| 9 2,4-ジクロロフェノール | 0.05 | 0.2 | 0.999 |
| 10 2,5-ジクロロフェノール | 0.02 | 0.08 | 0.998 |
| 11 2,6-ジクロロフェノール | 0.05 | 0.2 | 0.998 |
| 12 3,4-ジクロロフェノール | 0.05 | 0.2 | 0.998 |
| 13 3,5-ジクロロフェノール | 0.05 | 0.2 | 0.998 |
| 14 2,3,6-トリクロロフェノール | 0.05 | 0.2 | 0.997 |
| 15 2,4,6-トリクロロフェノール | 0.05 | 0.2 | 0.997 |

とした。

5. 抽出方法の検討

食品衛生法には、3種類の抽出条件が示されている。そこでその抽出条件ごとの抽出量の差についても比較検討を行った。なお、ジクロロメタンへの転溶は100mL2回で行った。その結果を、水60 30分での溶出量を100として表5に示す。検討した試料からはフェノール及びクレゾールの溶出が確認された。水60 30分に対し、3%酢酸60 30分で2~4倍、水95 30分で4~5倍の溶出量の増加が見られた。このことから、溶出試験では溶出条件について特に注意する必要があると考えられた。そこで今回の調査では、試料からの抽出は、それぞれの試料で食品衛生法で定められた方法を用いて行うこととした。

6. 実態調査の結果

フェノール塗装(下地塗装を含む)の表示のある食器7種(木製1種、竹製6種)及びフェノール樹脂(木粉混化成品を含む)製の表示のある食器13種(樹脂製3種、化成品10種)を三重県内のスーパー等から購入し本試験法を適用して実態調査を実施した。その結果を表6に示す。

参考に行ったフェノールはフェノール下地塗装の1試料を除いて検出された。対象としたフェノール類では、クレゾール3種、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,5-ジクロロフェノール及び2,4,6-トリクロロフェノールが検出された。内分泌攪乱性が疑われる2,4-ジクロロフェノールはいずれの試料からも検出されなかった。クレゾールは、すべての試料から検出された。3-クロロフェノール、2,5-ジクロロフェノール及び2,4,6-ト

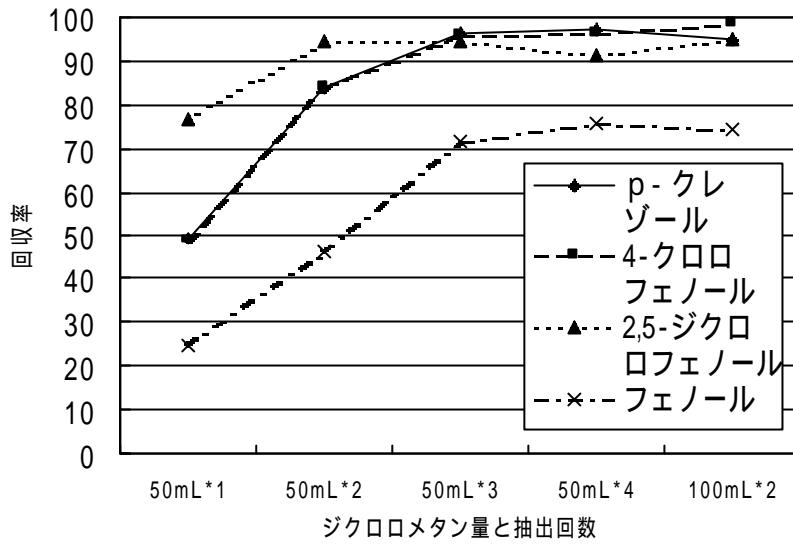


図 3 ジクロロメタン抽出法と回収率

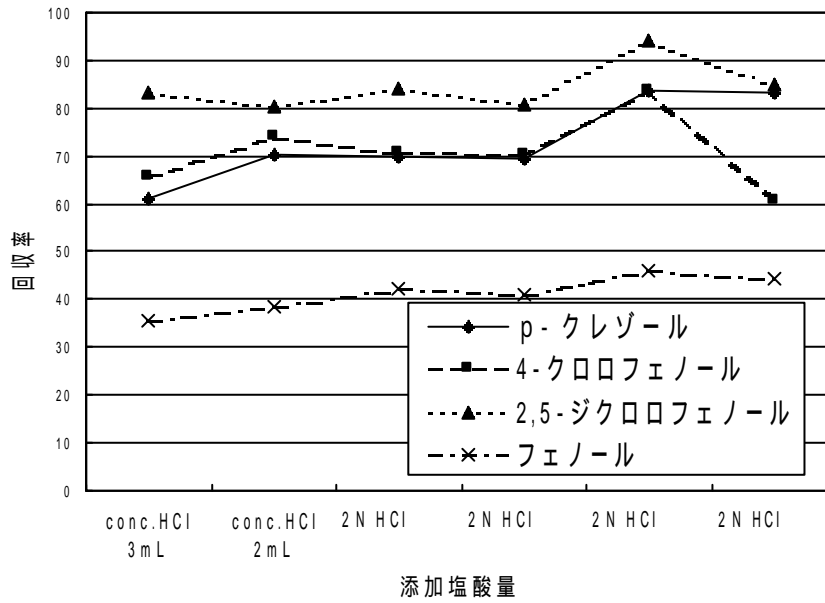


図 4 添加塩酸量と回収率

表 5 抽出溶媒と試料からの回収率

| フェノール類の名称 | 水(60) × 30min | 3%酢酸(60) × 30min | 水(95) × 30min |
|--------------------|----------------|-------------------|----------------|
| | (%) | (%) | (%) |
| フェノール | 100* | 194 | 479 |
| o-クレゾール | 100* | 438 | 409 |
| m-クレゾール、p-クレゾールの含量 | 100* | 207 | 497 |

* 水(60) × 30minでの溶出量を100とする

表 6 実態調査結果

| 表示材質 | 木又は竹 | | フェノール樹脂 | フェノール樹脂 + 木粉 | |
|--------------------|-----------------------|-------------------|----------------|--------------|----------------|
| | フェノール樹脂 | エポキシ樹脂 フェノール樹脂 | ウレタン樹脂 | カシュー樹脂 | ウレタン樹脂 |
| 表示塗装 (表示下地塗装) | | | | | |
| 試料数 | 5 | 2 | 3 | 1 | 9 |
| [フェノール類] | (ng/cm ²) | | | | |
| o-クレゾール | 0.52 - 1.64(5) | 0.68 - 0.80(2) | 0.16(1) | 0.68(1) | 0.08 - 1.16(9) |
| m-クレゾール、p-クレゾールの含量 | 1.16 - 3.32(5) | 1.12 - 1.60(2) | 0.12 - 2.80(3) | 49.2(1) | 1.96 - 44.8(9) |
| 2-クロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 3-クロロフェノール | n.d. | 0.92(1) | n.d. | n.d. | n.d. |
| 4-クロロフェノール | 1.20(2) | n.d. | n.d. | n.d. | 0.12(1) |
| 2,3-ジクロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 2,4-ジクロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 2,5-ジクロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.12(1) |
| 2,6-ジクロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 3,4-ジクロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 3,5-ジクロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 2,3,6-トリクロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 2,4,6-トリクロロフェノール | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.80(1) |
| フェノール(参考) | 12.4-37.8(5) | 3.1(1) | 24.0 - 198(3) | 424(1) | 74.0-1090(9) |

リクロロフェノールの検出は特に材質・塗装に関係なく検出されており、樹脂ではなく、染料又は着色塗料中に含有していると考えられる。濃度は、クレゾールと参考に行ったフェノール以外に、高濃度に検出されたものはなく、フェノール樹脂 + 木粉及びカシュー塗装から、クレゾールが 20ng/cm² 以上検出された試料があった。また、本試験法では m-クレゾールと p-クレゾールは含量として測定しているが、フェノール樹脂の生成には、m-クレゾールが樹脂原料(中間体)として用いられることから、そのほとんどは m-クレゾールと考えられる。

このクレゾールの構成比について検討した。その結果を図5に示す。

素材別に折れ線で結ぶと、樹脂素材としての使用と塗装とでは、o-クレゾール比が異なる。一般に食器等に用いられるフェノール樹脂はノボラック型であるが塗料用はアルコールに混溶させて使用するために組成が異なると思われる。それがこの o-クレゾール比の差になると考えられる。この結果は、樹脂と塗料を判別に有効と思われる。

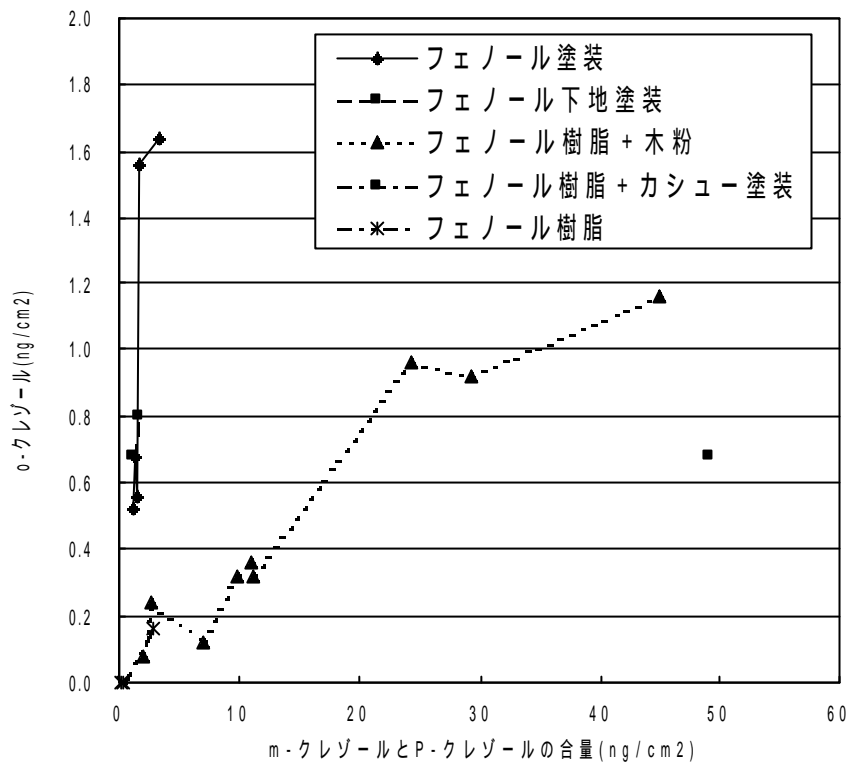


図 5 クレゾール異性体間の相関関係

なお、検出値を含量として食品衛生法の規格に適用した場合、トリプロモ法 30 μ g/mL 以下(表面積当たり 60000ng/cm² 以下)の規格を十分満足していた。

ま と め

フェノール樹脂から溶出する物質のうち、塩素原子を 1 ~ 3 個結合したクロロフェノール及びクレゾールの 14 種類とフェノールの測定について検討し、フェノール樹脂容器等からの溶出試験を行ったところ、以下の結果を得た。

1. フェノール類 14 種及びフェノールは、m-クレゾールと p-クレゾールを含量として、DB-1, 50 (2min) 5 /min 200 (0min) 昇温の GC / MS で測定が可能であった。
2. 検出限界は試料表面積当たり 0.08 ~ 0.2ng/cm² であり、溶出微量成分の測定に十分な結果であり、5.0 μ g/mL から 0.05 μ g/mL の広い範囲で十分な直線性が得られた。
3. ジクロロメタン層への転溶は 2N-HCl 1 ~ 4mL (pH2 ~ 3) で回収率がよく、ジクロロメタンは 200mL, 2 回又は 4 回でフェノールを含め良好であった。
4. 食品衛生法の溶出条件 3 種を比較したところ、フェノール及びクレゾールは水 95 / 30 分で最も溶出し、水 60 / 30 分の 4 ~ 5 倍であった。溶出試験では溶出条件について特に注意し、実際の使用条件を考慮する必要があると考えられた。
5. 容器等 20 種を測定したところ、参考に行ったフェノールを含め、クレゾール 3 種、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,5-ジクロロフェノール及び 2,4,6-トリクロロフェノールが検出された。フェノール樹脂 + 木粉及びカシュー塗装から、クレゾールが 20ng/cm² 以上検出された試料があった。内分泌攪乱性が疑われる 2,4-ジクロロフェノールはいずれの試料からも検出されなかった。
6. すべての試料から検出されたクレゾールの構成比について検討したところ、樹脂素材と塗装とで、o-クレゾール比が異なった。この結果は、樹脂と塗料の判別にも有効と思われた。
7. 検出値を含量として食品衛生法の規格に適用した場合、トリプロモ法 30 μ g/mL 以下(表面積当たり 60000 ng/cm² 以下)の規格を十分満足していた。

文 献

- 1)厚生省告示：食品，添加物等の規格基準，第 370 号，1959 年 12 月 28 日
- 2)環境庁：外因性内分泌攪乱物質問題への環境庁の対応

方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98，1998 年 5 月

- 3)厚生省生活衛生局水道環境部監修：上水試験方法 1993 年版，1993 年 11 月 15 日，日本水道協会

Measurements of 14 Kinds of Phenols in Tableware made of Phenolic resin or Phenolic resin paint by GC/MS-SIM

Masahiko OGAWA, Satoko TOMIMORI, Katsuhiko HAYASHI,
Makoto SATO and Kyoko SHIMURA

Key words: Phenols, Cresol, 2,4-Dichlorophenol, Phenolic resin, Tableware

An analytical method for 14 kinds of phenols (including 1-3 chlorine) in tableware made of phenolic resin or phenolic resin paint was studied. The elution conditions for extraction of the phenols were also studied. The results are shown as follows.

1. The phenols were detected in the following operation condition of GC/MS; oven temperature was increased from 50 (2 min) to 200 (0 min) by 5 /min with capillary column DB-1 (m-cresol and p-cresol were measured in altogether.)
2. The detection limits were 0.08-0.2 ng/cm² (surface area of tableware). These limits were enough for the measurement of small amount of constituents, and the calibration curves had good linearity.
3. The elution condition, 2-4 times of extraction with 200 mL of dichloromethane and 1-4 mL of 2N-HCl, showed good extractability. (pH indicated 2-3.)
4. The elution temperature of 95 (30 min) showed the best extractability in 3 conditions indicated in the method of the Food Sanitation Law. The elution amount at 95 was more than 4 times of that at 60 (30 min). Attention needs to be paid to the elution temperature on analysis of tableware.
5. Phenol, cresols, 3-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,5-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol were detected in 20 samples. The concentration of cresol was more than 20 ng/cm² in some samples made of phenolic resin and wood powder. 2,4-Dichlorophenol that is doubtful to EDCs (Endocrine disrupting chemicals) was not found in all samples.
6. There was a definite difference in the o-cresol ratio between phenolic resin and phenolic resin paint.