

GC-MSD에 의한 액상식품 중 가소제 분석

첨가물검사팀

유인실 · 김태랑 · 이성득 · 김옥희 · 한상운 · 이강문

Analysis of plasticizers in beverages by gas chromatography-mass selective detector

Food Additives Team

**In-Sil Yu, Tae-Rang Kim, Sung-Deuk Lee, Ouk-Hee Kim,
Sang-Un Han, and Kang-Moon Lee**

Abstract

This study was investigated the simultaneous analysis of 5 plasticizers in beverage by gas chromatography-mass selective detector.

The analysed plasticizers were DEHP(di-ethyl hexyl phthalate), BBP(butyl benzyl phthalate), DBP(di-n-butyl phthalate), DCHP(di-cyclo hexyl phthalate) and DEHA(di-ethyl hexyl adipate).

To study the effect of the extraction condition(solvent, time), fruit juice, yoghurt and natural mineral water were applied.

The results were follows :

1. DEHP, BBP, DBP, DCHP and DEHA were able to simultaneous analysis within 12 minutes by GC/MS SIM(selected ion monitoring) mode.

2. Recovery rate of the plasticizers were increased according to the extraction time.

3. Among extraction solvent at 60minutes, Carbon Tetrachloride was showed the high recovery rate(over 80%) in yoghurt and Dichloromethane showed the high recovery rate(over 90%) in natural mineral water.

4. Mean contents of plasticizers in beverages were DBP 47.21ppb, DEHP 75.46ppb, BBP 1.70ppb.

DCHP and DEHA were not detected in all samples, while DBP and DEHP were detected in almost all samples.(DBP 91.7%, DEHP 70.8%)

서 론

산업의 발달과 더불어 합성수지제는 일상생활에 깊숙히 자리잡게 되었으며, 식품용 기구 및 용기, 포장의 재질로 가장 많이 사용되는 재질 또한 합성수지제로 주로 폴리염화비닐(PVC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등 그 종류가 다양하다.

이중 PVC는 가격이 저렴하고 내약품성, 내후성, 난연성, 전기절연성이 우수하여 필름, 용기, 완구, 가전 기구 등에 사용되는데 PVC 생산시 신축성과 접착성을 좋게 하기 위하여 사용되는 가소제는 주로 프탈레이트에스테르류(PAE)로 합성수지에 화학적으로 결합되어 있지 않아 상대적으로 분리가 용이하여 하천수, 해수, 저질, 대기, 매립지 침출수 등 광범위한 환경오염을 야기한다.^{1~5)}

가소제 중 DEHP 등 일부 물질들은 내분비계장애 추정물질로 알려져있으며, 이중 국내에서 생산, 사용 중인 미규제 가소제는 5종으로 프탈레이트계인 DEHP(di-ethyl hexyl phthalate), BBP(butyl benzyl phthalate), DBP(di-n-butyl phthalate) 및 DCHP(di-cyclo hexyl phthalate) 와 Adipate 계통인 DEHA(di-ethyl hexyl adipate)이다.

이중 DEHP는 국내사용량이 가장 많은 가소제로 DBP와 함께 주된 오염원으로 작용하며, 고농도의 DEHP는 rats와 mice에서 간비대, 생식기영향, 간종양을 일으킨다고 하며, 인간에게는 발암성이 있을 수도 있는 2B Group 으로 분류되어있다.^{2,6,7)}

현재 가소제는 식품의 용기, 포장에 대하여 DEHP만 사용이 금지되어 있으며, 공정시험법에 GC/FID에 의한 재질시험법이 고시되어 있을뿐, 식품 중 가소제에 관한 규격과 시험법 등이 설정되어 있지 않다.

시료중 가소제분석법은 추출법으로 Liquid/Liquid Extraction (LLE)⁸⁾, Liquid/Solid Extraction (LSE)^{1,8)}, Supercritical Fluid Extraction (SFE)^{4,9,10)} 등이 있고, GC/FID^{9,11)}, GC/ECD¹²⁾, GC/MS^{1,3,4,5,7,8,13,14)}, HPLC^{8,15)} 등을 이용한 확인, 정량법이 보고되었다.

식품유형에 따른 전처리방법의 검토와, 다수 시료에서 미량, 다종의 가소제 성분을 동시에 분석하기 위하

여 GC/MSD를 사용하여 시판 액상식품 중 DBP, BBP, DEHA, DCHP, DEHP의 함량을 조사하여 식품 중 환경오염의 정도를 파악하고 추후 내분비계장애 추정물질의 규격설정을 위한 기초자료로 활용코자 한다.

재료 및 방법

1. 재 료

1999. 10월 중 유통중인 제조업소가 각기 다른 액상식품을 유형별로 과즙음료, 혼합음료, 요쿠르트 및 먹는샘물 시료군으로 분류하여 총 24건을 조사대상으로 하였다.

2. 시 약

1) 가소제 표준품

Di-n-butyl phthalate (DBP), Benzyl-n-butyl phthalate (BBP), Di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), Dicyclohexyl phthalate (DCHP), Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 는 가소제시험용 표준품(Wako Pure Chemical Industries, LTD, Japan)을 n-hexane을 용매로 조제하여 표준용액으로 사용하였다.

2) 용 매

Hexane, Dichloromethane은 잔류농약시험용(Kanto Chemical Co., INC), Carbon tetrachloride는 특급(Kanto Chemical Co., INC)을 사용하였다.

3. 측정장비

GC/MSD는 GC HP 6890, MSD HP 5973을 사용하였다.

4. 실험방법

1) 시험용액의 조제 및 기기분석

시료 50ml를 250ml 분액여두를 이용하여 용매 100ml로 60분간 추출하고 용매층을 분리한 후 농축한 잔류물에 n-헥산 2ml를 가하여 시험용액으로 하였다.

GC/MSD 분석은 표1과 같은 조건으로 하였고, 사용된 모든 초자는 아세톤으로 세척 후 사용하였으며,

공시험을 병행하였다.

2) 추출용매 및 추출시간의 영향

가소제 표준용액을 과즙음료, 요쿠르트, 생수 등 제품의 성분이 다른 3종의 액상식품 중에 첨가하여 추출 시간, 용매에 따른 회수율 변화를 조사하였다. 용매는 비교적 추출 시 시료와 분리능이 양호한 Carbon tetrachloride와 Dichloromethane을 사용하고, 추출시간은 10, 30, 60분으로 설정하여 앞의 실험방법에 따라 전처리하였고, 각 시료에 대한 공시험을 병행하였다.

가소제 표준용액은 시료 중에 10ppb수준이 되도록 첨가하였으며, 표2와 같다.

결과 및 고찰

1. 기기분석

DBP 등 5종의 가소제 혼합 표준물질과 과즙음료시험용액의 SIM chromatogram은 그림 1, 그림 2와 같다.

DBP, BBP, DEHA, DCHP, DEHP 순으로 12분 내에 각 성분이 양호하게 분리, 검출되었다.

정량은 SIM(Selected ion monitoring) mode를 이용하였다.

2. 추출용매 및 추출시간의 영향

1) 과즙음료

과즙음료 중 가소제 분석시 추출용매 및 추출시간에 따른 영향을 검토하기 위하여 추출조건별로 DBP, BBP, DEHA, DCHP, DEHP 5종의 회수율을 조사한 결과는 표 3 및 그림 3과 같다.

추출시간에 따른 영향을 보면 Carbon tetrachloride와 Dichloromethane 모두 추출시간의 증가에 따라 회수율도 증가추세를 나타내 60분때 회수율이 가장 높았다.

60분 추출 시 가장 높은 회수율을 보인 가소제는 DBP로 Carbon tetrachloride 추출 시 100.9%, Dichloromethane 추출 시 98.6%였다.

반면 회수율이 낮은 가소제는 DEHP로 Carbon tetrachloride 추출 시 68.8%, Dichloromethane 추출 시 75.9%였다.

Table 1. Operating parameters of GC/MSD

* GC chromatograph	
Column	HP-1
Injection mode	Splitless
Oven temperature	60°C(1 min)→ 30°C/min→ 200°C → 15°C/min→ 300°C(8min)
Injection temperature	275°C
Carrier gas	He (23.2ml/min, 18.1 psi)
* Mass spectrometer	
Ionization method	EI
Ionization energy	70eV
Interface temperature	180°C
Scanning range m/z	50-450
Scanning speed	0.9 scan/s

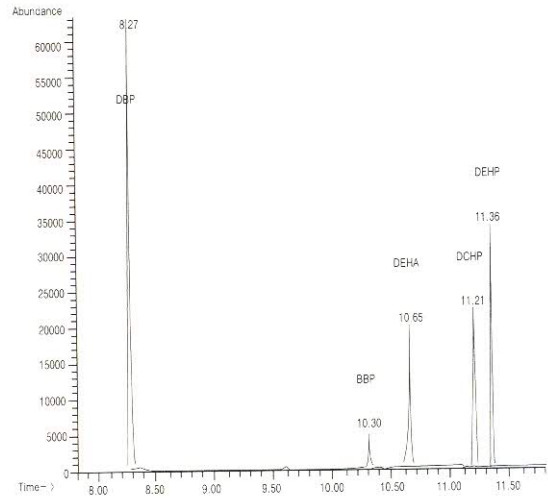


Fig. 1. GC/MS SIM chromatogram of the standard phthalate mixture

용매에 따른 영향은 DBP, BBP, DCHP는 Carbon tetrachloride 추출이 Dichloromethane에 의한 추출보다 약간 높았다. DEHA와 DEHP는 Dichloromethane에 의한 추출이 Carbon tetrachloride 추출 시 보다 높았으나, 60분 추출 시 회수율이 각각 77.6%, 75.9%로 다른 가소제 성분보다는 회수율이 낮은 것으로 조사되어, 과즙음료 중 가소제 성분의 동시분석을 위한 용매추출시에는 2종 이상의 적절한 용매선택이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

Table 2. Spiked concentration and selected ion monitoring of plasticizers standard in drinks for recovery test

plasticisers	Abbreviation	MW	Concentration($\mu\text{g/l}$)	SIM(m/e)
Di-n-butyl phthalate	DBP	278	13.29	149, 223
Benzyl-n-butyl phthalat	BBP	312	1.39	149, 206
Di-(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	370	12.39 1	29, 147
Dicyclohexyl phthalate	DCHP	330	10.18	149, 167
Di-(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	390	11.25	149, 167

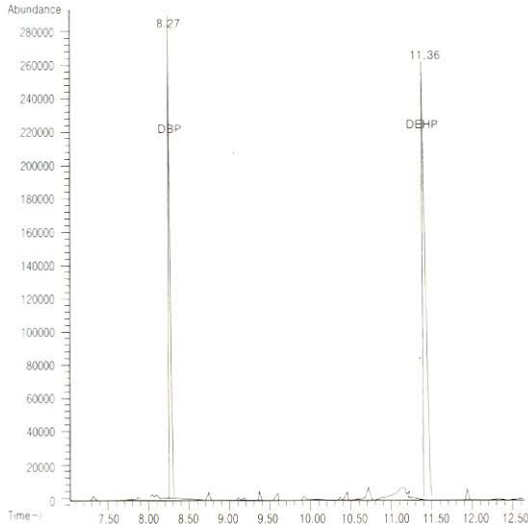


Fig. 2. GC/MS SIM chromatogram of fruit juice

2) 요쿠르트

요쿠르트 중 DBP, BBP, DEHA, DCHP, DEHP 등 5종의 가소제분석을 위한 추출용매 및 추출시간의 변화에 따른 회수율의 조사결과는 표 4 및 그림 4와 같다.

추출시간의 증가에 따른 회수율 변화는 Carbon tetrachloride와 Dichloromethane 모두 증가추세를 나타냈으며, 가소제 중 60분 추출 시 가장 높은 회수율을 보인 가소제는 BBP로 Carbon tetrachloride 추출 시 95.49%였고, Dichloromethane 추출 시 95.76%였다.

반면 DEHA와 DEHP는 Carbon tetrachloride 추출 시 DEHP 81.2%, Dichloromethane 추출시 DEHA 74.7% 로 회수율이 다른 가소제 성분보다 낮게 조사되었다.

Table 3. Recovery rates of plasticizers in Fruit juice (%)

	Carbon tetrachloride			dichloromethan		
	10min	30min	60min	10min	30min	60min
DBP	75.3	79.1	100.9	67.4	70.5	98.6
BBP	84.2	91.3	99.5	66.1	73.2	95.7
DEHA	47.5	60.1	74.5	58.1	67.7	77.6
DCHP	61.0	74.1	93.6	59.5	69.1	82.9
DEHP	47.9	61.1	68.8	58.6	64.3	75.9

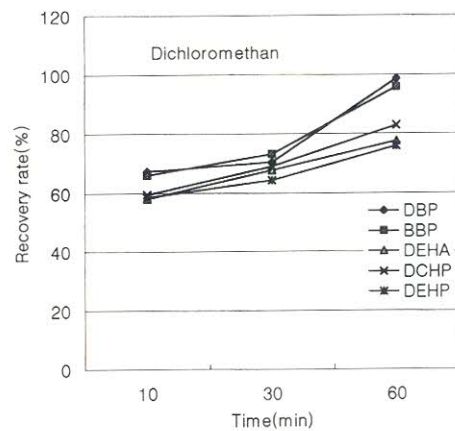
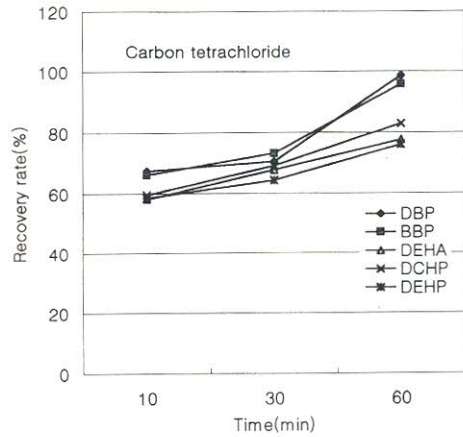


Fig. 3. Effect of extraction time and solvent on the contents of plasticizers in fruit juice.

Dichloromethane에 의한 10분 추출 시에 가소제의 회수율이 39.5~49.4%로 다른 시료보다 낮아 추출시간에 따른 회수율 변화가 과즙음료, 생수시료보다 현저한 증가를 나타냈다.

추출용매에 따른 영향은 60분 추출 시 DBP, BBP

Table 4. Recovery rates of plasticizers in Yoghurt (%)

	Carbon tetrachloride			dichloromethan		
	10min	30min	60min	10min	30min	60min
DBP	78.2	84.2	91.7	42.9	73.7	91.7
BBP	80.8	91.9	95.4	49.4	78.1	95.7
DEHA	59.9	73.3	83.2	39.5	64.4	74.7
DCHP	68.8	82.8	86.7	43.6	70.3	84.5
DEHP	60.1	74.5	81.2	40.9	63.0	75.9

Table 5. Recovery rates of plasticizers in Natural mineral water (%)

	Carbon tetrachloride			dichloromethan		
	10min	30min	60min	10min	30min	60min
DBP	89.8	94.4	98.1	89.6	95.1	105.6
BBP	95.8	99.0	106.9	100.7	101.2	105.5
DEHA	83.6	91.6	93.6	86.0	93.0	96.9
DCHP	84.2	92.1	92.8	90.5	92.9	93.1
DEHP	82.3	89.2	90.5	85.2	93.4	91.9

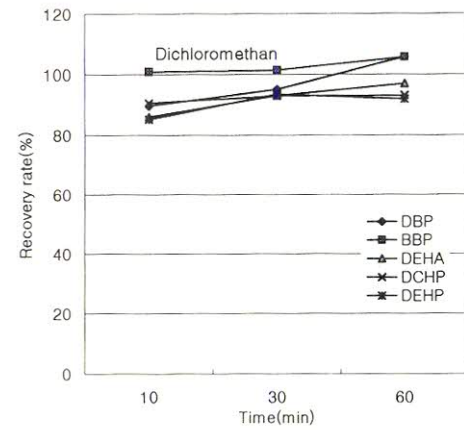
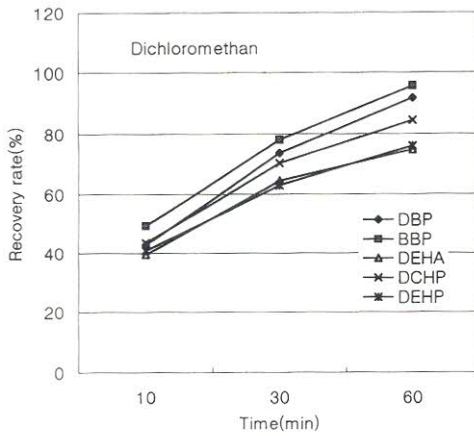
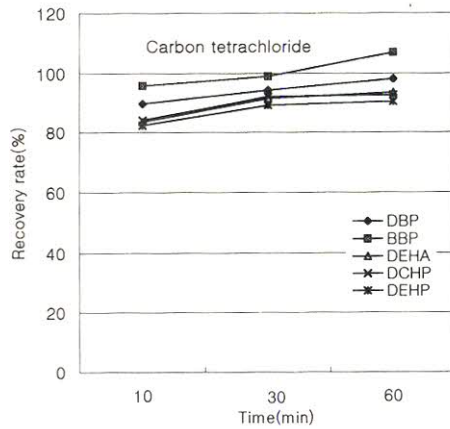
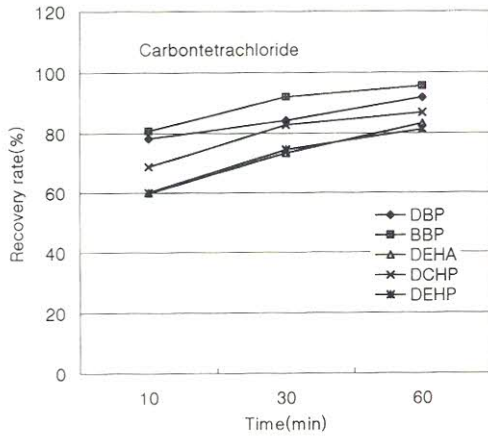


Fig. 4. Effect of extraction time and solvent on the contents of plasticizers in youhurt.

Fig. 5. Effect of extraction time and solvent on the contents of plasticizers in natural mineral water.

는 용매간 큰 차이를 보이지 않았고, DEHA, DCHP 및 DEHP는 Carbon tetrachloride에 의한 추출이 Dichloromethane보다 높은 회수율을 나타내 DEHA 83.2%, DCHP 86.7%, DEHP 81.2%였다.

따라서 요쿠르트 중 가소제 성분의 동시분석을 위하여 Carbon tetrachloride을 추출용매로 사용하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

3) 먹는샘물

먹는샘물 중 DBP, BBP, DEHA, DCHP, DEHP 등 가소제의 추출용매 및 추출시간에 따른 영향을 조사한 결과는 표 5 및 그림 5와 같다.

추출시간의 증가에 따른 회수율은 Carbon tetrachloride와 Dichloromethane 사용시 모두 증가추세를 나타냈으나, 10분 추출 시에도 80%이상의 회수율을 나타내 추출시간의 증가에 따른 현저한 증가는 없었다.

60분 추출 시 높은 회수율을 보인 가소제는 DBP, BBP로 Carbon tetrachloride 추출 시 각각 98.1%, 106.9%였고, Dichloromethane 추출 시 105.6%, 105.5%였다.

DEHP는 Carbon tetrachloride 추출 시 90.5%, Dichloromethane 추출 시 91.9% 로 다른 가소제 성분보다는 회수율이 낮았으나, 과즙음료, 요구르트의 회수율보다는 높은 것으로 나타났다.

추출용매에 따른 DBP 등 5종 가소제의 회수율은 큰 차이가 없었으나, Dichloromethane이 Carbon tetrachloride 추출 시 보다 약간 높아 물 시료중 가소제 분석은 Dichloromethane을 추출용매로 사용하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

Tameo¹⁴⁾는 물시료의 dichloromethan 추출시 DEHA 회수율이 61%였다고 하였으며, Masahiro 등¹⁶⁾은 2ppm 첨가 물시료 중 DEHA의 회수율이 dichloromethan에 의한 10분, 2회 추출시 81%였고, Solid extraction 시 회수율이 32%였다고 보고하였는데, 본 실험에서는 dichloromethan으로 60분 추출시 96.9%의 회수율로 본 실험결과가 다소 높았다. 이는 추출시간의 증가와 정제단계의 생략 등에 따른 결과인 것으로 생각된다.

Lau 등³⁾은 젤리, 비스킷을 cyclohexane-dichloromethan으로 2시간 추출시 DBP, BBP, DEHA, DCHP, DEHP의 회수율이 94~106%였다고 보고하였는데 이는 추출시간, 식품의 구성성분과 관계가 있을 것으로 생각된다. 따라서 다수의 시료를 대상으로 가소제성분을 동시에 분석하기 위하여 추출시간과 용매의 선택이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

2. 시판 액상식품 중의 가소제 함량

시판 액상식품 중 가소제 함량을 조사한 결과는 표 6 및 그림 6과 같다.

액상식품 중 검출된 가소제는 DBP, BBP, DEHP 3종이며, DEHA와 DCHP는 검출되지 않았다.

DBP와 DEHP는 거의 모든 시료에서 검출되어 DBP는 24건 중 22건(91.7%), DEHP는 17건(70.8%)에서 검출되었다. BBP는 2건(8.3%)에서만 검출되었다.

액상식품 중 DBP의 총평균함량은 47.21ppb였으며, 유형별로는 요쿠르트가 61.39ppb로 가장 높게 나타났다. 다음이 과즙음료 60.81ppb로 요쿠르트와 비슷한 수준이었고, 혼합음료와 먹는샘물이 각각 32.64ppb, 35.10ppb로 과즙음료, 요쿠르트의 DBP 평균함량보다 다소 낮았다.

DBP 함량이 가장 높은 액상식품은 요쿠르트 시료 중에서 108.93ppb였다.

액상식품 중 DEHP의 총평균함량은 75.46ppb로 DBP보다 높았고, DEHP의 함량이 가장 높은 시료는 혼합음료 중에서 836.10ppb인 것으로 조사되었다. 먹는샘물의 DEHP 평균함량은 4.76ppb로 조사된 시료 군중에서 가장 낮았다.

BBP는 평균 1.70ppb로 과즙음료에서만 2건이 검출되어 각각 35.29ppb, 5.53ppb였다.

Luciano 등⁸⁾의 보고에 의하면 처리 폐수에 DBP 14~68ppb, DEHP 41~93ppb, DEHA 8~31ppb, 폐수에서도 DBP 0.475ppm, n-DEHP 5.211ppm⁴⁾로 보고되는 등 DBP와 DEHP는 모든 하천수 중에 존재하는 광범위 오염물질로 알려져있다.^{1,5,10,13)}

Bella 등⁷⁾은 감귤류의 essential oil중 DBP 평균함량이 검출시 0.14~0.54ppm, DEHP는 0.06~29.9ppm으로 보고한 바 있으며, Sharman 등은 원유 중 DEHP 0.12~0.28mg/kg, 치즈 중 DEHP 17mg/kg으로 보고하고 그 오염원을 밀킹호스 등 기구, 용기와 관련이 있다고 보고하였다.¹⁸⁾

그 외에 PVC 의료용기구에서도 DBP, DEHP가 %수준으로 검출될 수 있으며¹⁷⁾, Lau 등³⁾도 합성수지제 포장식품중에서 DBP, BBP, DEHA, DCHP가 840~49000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 수준으로 검출되었다고 보고하였다.

본 연구결과 음료중에 DBP와 DEHP의 오염이 폭넓게 조사되었으나, 인체에 유해한 수준은 아닌 것으

Table 6. Content of plasticizers in beverages

(Unit : ppb)

Sample	No. of sample	Plasticizers	No. of detected sample	Mean	Range(Min. ~Max.)
Fruit juice	9	DBP	8	60.81	ND ~ 103.50
		BBP	2	4.54	ND ~ 35.29
		DEHP	8	43.17	ND ~ 133.98
		DEHA	0	—	—
		DCHP	0	—	—
General drink	8	DBP	8	32.64	10.52 ~ 62.38
		BBP	0	—	—
		DEHP	4	111.60	ND ~ 836.10
		DEHA	0	—	—
		DCHP	0	—	—
yoghurt	3	DBP	3	61.39	31.90 ~ 108.93
		BBP	0	—	—
		DEHP	3	170.30	12.35 ~ 444.70
		DEHA	0	—	—
		DCHP	0	—	—
Natural mineral water	4	DBP	3	35.10	ND ~ 59.15
		BBP	0	—	—
		DEHP	2	4.76	ND ~ 4.76
		DEHA	0	—	—
		DCHP	0	—	—
Total	24	DBP	22	47.21	ND ~ 108.93
		BBP	2	1.70	ND ~ 35.29
		DEHP	17	94.36	ND ~ 836.10
		DEHA	0	—	—
		DCHP	0	—	—

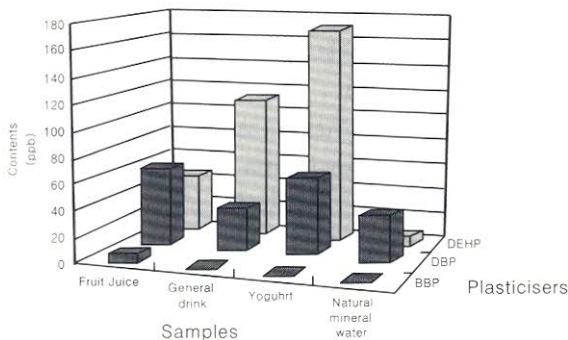


Fig. 6. Concentration levels of plasticisers in drinks

로 생각된다. 가공식품의 원재료, 기구·용기 및 포장 등 오염원의 파악 등을 통하여 환경오염물질의 식품이행을 차단하기 위하여 여러 측면에서 지속적인 오염실태의 조사가 이루어져야 하겠다.

결 론

GC/MSD를 이용하여 액상식품 중 가소제성분의 동시분석법을 검토하였다. 가소제 성분은 DBP, BBP, DEHA, DCHP 및 DEHP 등 5종이었으며, 과즙음료, 요구르트 및 먹는샘물 등 3종류의 액상식품군을 대상으로 용매추출법(용매의 종류, 추출시간)에 따른 영향을 조사하였으며, 시판 액상식품 24건 중 가소제

함량을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GC/MSD SIM mode를 이용하여 DBP, BBP, DEHA, DCHP, DEHP 등 5종의 가스제 성분을 12분내에 양호하게 동시분석할 수 있었다.
2. 추출용매에 따른 조사결과 과즙음료의 경우 용매의 종류에 따라 가스제 성분별로 회수율에 차이를 나타냈으며, 요쿠르트에는 Carbon tetrachloride, 생수는 Dichloromethane에 의한 추출이 적합하였다.
3. 용매추출시간에 따른 영향을 조사한 결과 추출시간의 경과에 따라 가스제 성분의 회수율이 증가하여 먹는샘물의 경우 60분 추출시 5종 가스제 성분 모두 90%이상의 회수율을 나타냈다.
4. 시판액상식품 중 가스제 평균함량은 DEHP가 75.46ppb로 가장 높았고, DBP 47.21ppb, BBP 1.70ppb 순으로 나타났고, DCHP와 DEHA는 검출되지 않았다. DBP와 DEHP는 각각 22건 (91.7%), 17건(70.8%)에서 검출되어 광범위하게 오염되어 있는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. M. Castillo, D. Barcelo : Characterization of organic pollutants in industrial effluents by high-temperature gas chromatography-mass spectrometry, Trends in analytical, 18(1):26(1999).
2. Korean society of food science & technology : 식품용기포장 중 내분비계장애물질에 대하여, 32(2):51(1999).
3. Yoshiaki Kotsuka, Shigeru Suzuki : Simultaneous Analysis of Phthalic Acid Esters, A Jipic Acid Esters and Phosphoric Acid Esters in Air, 川崎市公害研究所年報, 23:10(1997).
4. J. You, W. Lao, G. Wang : Analysis of organic pollutants in Sewage by Supercritical Fluid Extraction, Chromatographia, 49(718):399(1999).
5. Osamu Kiguchi, Hitoshi Kodama, Yoshihisa Wada, Yuji Suzuki and Katsumi Saitoh : Seasonal Variation and Characterization of Organic Compounds in Water Samples of the four Rivers in Akita Prefecture, J. of Environmental Chemistry, 8(2):237(1998).
6. Richard R. Kozlowski, Thomas K. Gallagher : A Practical Guide to Identification of Monomeric Plasticizers in Flexible PVC Compounds, J. Vinyl & Additive Technology, 3(3):249(1997).
7. Giuseppa Di Bella, Marcello Saitta, Mariacristina Pellegrino, Francesco Salvo and Giacomo Dugo : Contamination of Italian Citrus Essential Oils: Presence of Phthalate Esters, J. Agric. Food Chem. 47:1009(1999).
8. Luciano Lepri, Piergiorgio Desideri and Massimo Delbubba : Analysis of organic pollutants in a wastewater treatment plant, Annali di Chimica, 87(1997).
9. M.L. Marin, J. Lopex, A. Sanchez, J. Vilaplana, A. Jimenez : Analysis of Potentially Toxic Phthalate Plasticizers Used in Toy Manufacturing, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 60:68(1998).
10. J. S. Ho, P. h. Tang, J. W. Eichelberger and W.L. Budde : Liquid-Solid Disk Extraction Followed by SFE and GC-Ion Trap MS for the Determination of Trace Organic Pollutants in Water, J. of Chromatographic Science, 33:1(1995).
11. S.C. Rastogi : Gas Chromatographic Analysis of Phthalate Esters in Plastic Toys, Chromatographia, 47(784):724(1998).
12. 日本藥學會 : 衛生試驗法註解, p105, 금성출판주식회사, 동경, 일본(1990).
13. Oi-Wah Lau, Siu-Kay Wong : Determination of plasticizers in food by gas chromatography-mass spectrometry with ion-trap mass detection, J. Chromatography A, 737:338

- (1996).
14. Tameo Okumura : Simultaneous Determination of Trace Levels of Water Contaminants by Capillary Gas Chromatography / Mass Spectrometry. *J. of Environmental Chemistry*, 5(3): 597(1995).
 15. J. Fisher, K. Ventura, B. Prokes, P. Jandera : Method For Determination of Plasticizers in Industrial Emissions, *Chromatographia*, 37(1/2):47(1993).
 16. Masahiro Kubo, Masumi Miyoshi, Nobuhiro Nishioka, Takeshi Tukamoto, Takehiro Masui : Fundamental Study on Research Methods of the Pollutions Chemical Substances (Ⅷ)-Analysis of Compound Plastic Substances-, 香川県環境研究中心所報, 22:17(1997).
 17. Hans Gunther Wahl, Andreas Hoffmann, Hans Ulrich Haring, Hartmut M. Liebich : Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermodesorption-cooled injection system and gaschromatography-mass spectrometry, *J. of Chromatographia*, 847:1(1999).
 18. Sharman M., Read W.A., Castle L., Gilbert J. : Levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese, *Food Additives and contaminant*, 11:4(1994).