

フーリエ変換赤外分光光度法を用いた食品用合成樹脂製品  
の材質鑑別における試料前処理法

船山 恵市, 金子 令子, 羽石 奈穂子, 安野 哲子,  
伊藤 弘一, 中里 光男

**Sample Preparing Method in Identification of Plastic Products for Food  
by Fourier Transform Infrared Spectroscopy**

Keiichi FUNAYAMA, Reiko KANEKO, Nahoko HANEISHI, Tetsuko YASUNO,  
Kouichi ITO and Mitsuo NAKAZATO

# フーリエ変換赤外分光光度法を用いた食品用合成樹脂製品の材質鑑別における試料前処理法

船山 恵市\*, 金子 令子\*\*, 羽石 奈穂子\*\*, 安野 哲子\*\*,  
伊藤 弘一\*, 中里 光男\*\*

## Sample Preparing Method in Identification of Plastic Products for Food by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Keiichi FUNAYAMA \*, Reiko KANEKO \*\*, Nahoko HANEISHI \*\*, Tetsuko YASUNO \*\*,  
Kouichi ITO \* and Mitsuo NAKAZATO \*\*

**Keywords** : フーリエ変換赤外分光光度法 fourier transform infrared spectroscopy, 合成樹脂 plastic, 材質鑑別 identification, 前処理法 preparing method

### はじめに

食品衛生法では合成樹脂製器具及び容器包装の規格基準において、合成樹脂全てに適用される一般規格と、15種の材質別に適用される個別規格が定められている。そのため適用する規格を決定するために材質鑑別を行う必要があるが、食品衛生法に鑑別法の記載はない。

市販されている合成樹脂製器具及び容器包装は、容器包装リサイクル法や家庭用品品質表示法等により、材質が表示されていることが多い。家庭用品品質表示法による表示はほぼ正確であるが、原材料の変更時に訂正しないなどの理由で、表示と異なる場合がある。容器包装リサイクル法では、リサイクルを目的にしているため主原料の材質中心に表示されており、複数の材質から成る場合、必ずしも食品接触部分の材質が表示されているとは限らない。

これらのことから、規格試験を行う前に必ず材質鑑別を行う必要がある。

鑑別には迅速かつ簡便に測定が行えるフーリエ変換赤外分光光度法(以下 FTIR と略す)が非常に有効であり多用されているが、良好なスペクトルを得るためには試料前処理に工夫が必要である。

そこで日常の行政検査において蓄積した試料前処理法の留意点を、合成樹脂の材質別に、また剥離困難な多層フィルムについて報告する。

### 試薬及び装置

#### 1. 試薬

臭化カリウム(以下 KBr と略す) : IR 吸収測定用, クロロホルム, テトラヒドロフラン (以下 THF と略す), ジメチルホルムアミド, フェノール, クレゾール, ギ酸, 硫酸, 塩酸 : 試薬特級

#### 2. 装置

フーリエ変換赤外分光光度計 : バイオラッド社製 FTS 175, 赤外顕微鏡 : バイオラッド社製 UMA-500, フィルムメーカー (ホットプレス機), 錠剤成型器 : エス・ティ・ジャパン製, 実体顕微鏡 : オリンパス製 SZH-ILLD

#### 3. 付属品

全反射測定 (以下 ATR と略す) 装置, ダイヤモンドセル : スペクトラテック製, 角度可変正反射装置 : スペクトラテック製 MODEL502 型

### FTIR測定時の留意点

#### 1. 透過法による測定

試料の薄膜 (10  $\mu\text{m}$  程度) または KBr 錠剤を調製し、透過スペクトルを測定する。膜及び錠剤が複数の材質から成る場合、全ての吸収を測定することになるので注意が必要である。

試料調製には以下の方法を用いる。

1) **ホットプレス法** 試料片 (2 ~ 3 mm 角程度) をアルミ箔に挟み、その上下を一对の平らな金属製ヒーター、さらに断熱材を介してプレス機で挟み、熱、圧力の順に加え、薄膜 (10  $\mu\text{m}$  程度) を形成する方法である。

柔らかくなった試料に素早く上限圧をかけて延伸すると、良好な薄膜が形成できる。

アルミ箔の使用は、試料片がヒーターに密着し分離できなくなるのを防止するためである。

断熱材の使用は、金属製ヒーターの熱がプレス機に逃げ、昇温の妨げになるのを防止するためである。断熱材として FRP (ガラス繊維強化プラスチック) は 190  $^{\circ}\text{C}$  程度

\* 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

\* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

\*\* 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科

まで使用可能である。190℃以上の断熱が必要な場合は、アクリル系炭化繊維が230℃程度まで使用可能であるが、使い捨てにするならば、さらに数十度程度の高温度まで使用可能と思われる。

熱硬化性樹脂以外の樹脂に有効である。

2) **キャスト法** 試料片を各材質が溶解する有機溶媒に浸漬後、溶液をスライドガラス上に薄く伸ばし、溶媒を気化させて薄膜を形成する方法である。

薄膜を形成する際、溶液が膜の周縁部に集中するようにスライドガラスを傾けながら回すことにより、厚みのある部分が形成され、この部分から切れずに剥離できる。

試料片の溶解に使い捨てガラスバイアルびん等を用いると、洗浄の手間が省略できる。

有機溶媒に可溶性樹脂に有効である。

3) **KBr錠剤法** 試料を粉碎またはカッターナイフ等で削り、なるべく細かくする。IR用のKBr結晶と適度な割合で混合し、振とう粉碎機で細かく均一化する。試料が十分細かい場合、あらかじめ粉碎、乾燥しておいたIR用のKBr結晶とマイクロスペアテルで混ぜ合わせるだけで均一化し簡便である。次に錠剤成型器に入れ減圧しながら上限圧で5分間程度プレスすると、試料を含んだKBr錠剤を作製できる。試料が十分細くない場合あるいは試料とKBr結晶との混合比率が適度でない場合には、良好な吸収スペクトルは得られない。全ての試料に適用可能であるが、熱硬化性樹脂など細かく粉碎しやすい硬い試料に特に有効である。

## 2. ATR法による測定

試料表面の反射スペクトルを複数回測定する。試料をATR結晶に密着させる必要があるため、表面が平らで柔軟性のある試料及びフィルムの測定に適する。試料表面の確認に有効である。

## 3. 正反射測定法による測定

金属表面の薄膜の反射スペクトルを高感度に測定する。金属缶内面塗装の測定に適するが、金属表面を平らにする必要がある。

## 4. 赤外顕微鏡法による測定

微細試料のスペクトルを測定する。透過法、反射法、ATR法がある。扱う試料が微細なため調製がやや煩雑であり、液体窒素による装置の冷却が必要であるが、異物等の微細試料の鑑別に有効である。

### 前処理法における留意点

#### 1. 材質別前処理法

##### 1) 個別規格のある樹脂

(1) **ホルムアルデヒドを製造原料とする樹脂** 代表的熱硬化性樹脂は、メラミン樹脂(MF)、フェノール樹脂(PF)及び尿素樹脂(UF)であり、溶解する有機溶媒は無

い。また加熱により軟化しないため、KBr錠剤法を適用する。

椀製品などの素地に使用されているが、表面はポリウレタン等で塗装されている場合が多いため、表面を削って取り除き、素地を採取する必要がある。

一方、ポリアセタール(POM)は熱可塑性なので、200℃程度のホットプレス法を適用する。

(2) **ポリ塩化ビニル(PVC)** 180℃程度でのホットプレス法またはキャスト法を適用する。キャスト法ではTHF、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒を使用する。

軟質PVCは業務用ラップに使用されている。ラップ類はそのまま透過法で測定できるが、厚みがあるために吸収ピークがスケールオーバーしてしまう場合が多く、ATR法による測定が適当である。

また軟質PVCには可塑剤が多量に含有されているため、可塑剤由来の吸収スペクトル(1733 cm<sup>-1</sup>付近)も測定される。クロロホルムに浸漬し可塑剤を除去することにより、PVC本来のスペクトルを得ることができる。

(3) **ポリエチレン(PE)** 130～150℃程度のホットプレス法を適用する。170℃程度では膜が薄くなりアルミ箔に密着し、剥離が困難になる場合がある。この時、アルミ箔ごと軽く細かく揉み、テーブル上で爪を使ってアルミ箔を伸ばすと、樹脂と箔の間に空間ができ分離できる場合がある。

(4) **ポリプロピレン(PP)** 170℃程度のホットプレス法を適用する。

(5) **ポリスチレン(PS)** 200℃程度のホットプレス法も可能であるが、クロロホルムによるキャスト法が簡便である。クロロホルムが環境に負荷を与えることを考慮する場合、THFの使用が可能である。膜が薄過ぎると剥離時に切れてしまう。また、スペクトル上に干渉縞が発生するが、これはPSの特徴でもある。

(6) **ポリ塩化ビニリデン(PVDC)** 190℃程度のホットプレス法またはTHFを用いたキャスト法を適用する。PVDCは主に家庭用ラップに使用されている。

PVCと同様、クロロホルムに浸漬すると、試料中の可塑剤を除去できる。

(7) **ポリエチレンテレフタレート(PET)** 試料の表面を金属ヤスリまたはカッターナイフで細かく削り取り、KBr錠剤法を適用する。ホットプレス法も可能だが、プレス温度が250℃程度と高温である。試料を細長く切り取り、平らな面が確保できれば、ATR法も可能である。

一方、結晶化度の低いPETの表面はクロロホルム、濃硫酸あるいは濃塩酸で溶解する。試料を溶解したクロロホルム溶液をスライドガラス上で乾固すると残留物が析出する。カッターナイフの先でこれをはがし、白濁した薄い膜になった場合、透過法により良好なスペクトルが得られる。膜にならずに崩れる場合は、かき集めてKBr錠剤を作製すれば、同様に測定できる。

また濃硫酸あるいは濃塩酸に溶解しこの溶液を水中に注

ごと、溶解した樹脂が微細粒子となって析出してくる。これを集めて水洗した後乾燥し、KBr 錠剤を作製すると、良好なスペクトルが得られる。

(8) **ポリメタクリル酸メチル (PMMA)** クロロホルムによるキャスト法が簡便である。この膜は柔軟性があるので薄くても剥離できる。190℃程度のホットプレス法も可能である。

(9) **ナイロン (PA)** フィルムであれば ATR 法を適用する。ホットプレス法は、プレス温度が 220 ~ 250℃程度必要である。キャスト法も可能だが、溶解溶媒にギ酸、フェノール、クレゾールを用いるため溶媒臭が強く、除去する操作が必要であり煩雑である。

また、PA が強酸に溶解するの利用した方法がある。試料を濃硫酸または塩酸(1→2)に浸して溶解し、この液を試験管内の水に滴下すると、PA が析出してくる。これを集めて水洗した後、スライドガラス上に広げて乾固する。剥離の状態により薄膜あるいは KBr 錠剤として透過法で測定する。

(10) **ポリメチルペンテン (PMP)** ホットプレス法が可能であるが、230 ~ 240℃程度が必要である。KBr 錠剤法も適用できるが、樹脂に粘性があり、細かく削り取ることが困難である。

(11) **ポリカーボネート (PC)** クロロホルムによるキャスト法が適用できる。PMMA 同様、この膜は柔軟性があり、薄くても剥離が容易である。ホットプレス法も可能であるが、230℃程度が必要である。

(12) **ポリビニルアルコール (PVA)** 高ガスバリア性、高接着性及び低耐水性のため、多層フィルムに使用されることが多く、単独で使用されることはほとんど無い。

後述する多層フィルムの前処理法に従って剥離する。

単一品が得られた場合、ホットプレス法は PVA が分解するため不適であり、熱水によるキャスト法が可能である。

## 2) 個別規格のない樹脂

(1) **エポキシ樹脂 (EP)** 金属缶内面塗装に使用される EP は、試料を適当な大きさに金属ごと切り取り、プレス機で缶のわん曲を修正し、正反射装置で測定する。

また EP 表面にクロロホルムを滴下し、ガラス棒でこすりながら表面の一部を溶解あるいは分離させる。この溶液をスライドガラス上で乾固させ、残留物をかき取り KBr 錠剤法を適用する。この方法でも良好な吸収スペクトルが得られる。

(2) **ポリウレタン (PUR)** PUR は熱硬化性樹脂(素地)の茶碗や椀に表面塗装されていることが多い。

試料表面を金属ヤスリまたはカッターナイフで細かく削り取り、KBr 錠剤法を適用する。ただし、素地に使用されている樹脂層に達しないよう、浅く削る必要がある。

(3) **メタクリル酸メチル・スチレン共重合体 (MS)** クロロホルムによるキャスト法が簡便である。ホットプレス

法も可能であり、200℃程度が必要である。

(4) **エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)** 柔軟で接着性が良いため、保存容器のふたや多層フィルムの構成膜として利用されることが多い。PE より軟化温度が低いため、130℃程度のホットプレス法を適用する。また接着性が良いためアルミ箔に密着し、剥離するのが困難な場合が多い。

測定上の注意点として、多層フィルムでは EVA と PE が貼り合わされて使用されることが多いため、透過測定では PE の吸収と重なってしまい、EVA 層のみであると誤認する可能性がある。ATR 法による両面の測定と実体顕微鏡による試料断面の観察が必要である。

(5) **アクリロニトリル・スチレン共重合体 (AS)** ポリスチレン同様、クロロホルムによるキャスト法を適用する。ホットプレス法も可能であるが、250℃程度必要である。

(6) **アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS)** ポリスチレン同様、クロロホルムによるキャスト法を適用する。ブタジエンの添加により薄膜の柔軟性が增加しているため、剥離しやすい。ホットプレス法も可能であるが、250℃程度必要である。

(7) **エチレン・ビニルアルコール共重合体 (EVOH)** 単独では使用されず、酸素バリア性が高いため多層フィルムの構成膜として中間層に使用されることが多い。

多層フィルムの測定法を適用する。

(8) **ポリサルホン (PSF)** クロロホルムによるキャスト法が簡便であるが、KBr 錠剤法も適用できる。

## 2. 多層フィルムの前処理法

1) **処理から測定までの手順** 試料を 12 mm × 140 mm 程度の短冊状に切り、一方の端をステーブル等を用いて方向を決めて固定し、有機溶媒や酸などで消えない目印を付ける。これにより内側と外側を区別すると共に、剥離したときにフィルムがバラバラになるのを防ぐ。この試料片を 2 ~ 3 枚用意し、両面の反射スペクトル及び透過スペクトルを測定する。試料片はできる限り単層のフィルムに剥離し、それぞれについて、両面の反射スペクトル及び透過スペクトルを測定し、全て同一であればフィルムは単層である。ただし、同じ材質からなる多層フィルムの可能性もある。

反射スペクトルと透過スペクトルが一致しない場合は複層であるため、さらに剥離を検討する。接着剤付着の可能性もあるため、有機溶媒を含有させた脱脂綿で表面をふく。剥離した全ての単層フィルムで、反射スペクトルと透過スペクトルが一致するまで剥離を行うことが理想である。

以上が多層フィルムの処理の基本的な流れである。しかし熱圧着されたフィルムなど必ずしも全て剥離できるとは限らない。また、PE のように吸収ピークが少なくかつ薄いフィルムが中間層に使用されている場合、他の材質の吸

収に隠れてしまうことがあるので注意が必要である。

多層フィルムの構成層の数をおおよそ把握するためには、多層フィルムを層に垂直方向に薄く切断し、偏向レンズのついた実体顕微鏡で断面を観察すると、ある程度推測できる。

## 2) 物理的剥離法

(1) 試料片先端の片側を斜めに切断し先端部を細く尖らせ、指の腹の部分を使って層に垂直方向から交互に何層も折り曲げる。この操作により接着層が部分的に引っ張られ、剥離してくる場合がある (図 1)。

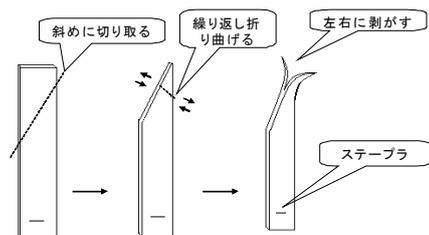


図 1. 多層フィルムの剥離法

柔らかい試料の場合、試料片先端の片側を弧を描きながら斜めに切断し、先端部を細く尖らせる。この先端部を爪でしごきながら細く引き伸ばす。伸びたところを引きちぎると、切断面でのフィルムの伸びの違いから、2層に分かれる場合がある (図 2)。あるいは、一層がずれて

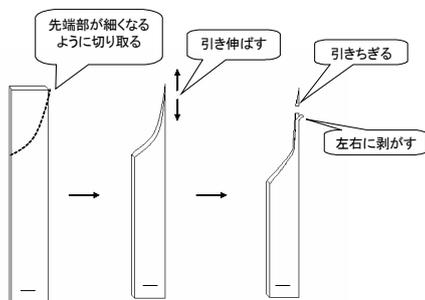


図 2. 柔らかい多層フィルムの剥離法

切れるため境目が現れる。この場合長い層を押さえ、爪でしごくように剥離する。また、試料片を両手で前後、左右、上下と試料片自身がこすれ合うように細かくもむ。この操作によりしわになった部分は強く折り曲げられた状態になり、部分的に接着層あるいは熱圧着部が引き剥がされる。全体がこのような状態になれば、フィルム層の剥離が可能になる場合がある。

2 つの同じ試料片の内側と内側をヒートシーラーで軽く熱圧着する。これを強く引き離すと、一方に他方の表面層が接着し、他方の表面層が剥がれて下の層が露出する場合がある。この部分から剥がすと表面層を剥離できる (図

3)。

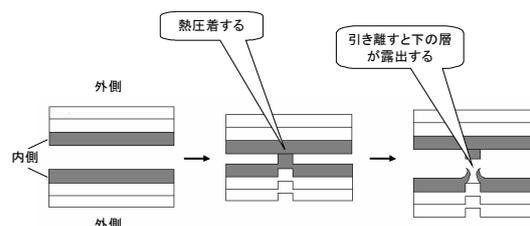


図 3. ヒートシーラーによる多層フィルムの剥離法

(2) EVA層の剥離 EVA 層は熱圧着されている場合が多く、剥離はなかなか困難である。剥離可能な方法として、試料片を一晩クロロホルムに浸し表面の EVA 層を膨潤させ、膨潤した EVA 層をクロロホルムを含ませた脱脂綿でこすることにより、部分的に剥がれる場合がある。EVA 層が接着している層が厚い場合には剥離できるが、薄い EVA 層と一緒に剥がれてしまう場合があるので注意が必要である。また (EVA 層) - (薄い PE 層) - (他の層) の順に熱圧着されている場合には、PE 層の吸収ピークが EVA 層の吸収ピークに隠れてしまい、EVA 層と他の層の 2 層と判断してしまうことがあるので注意が必要である。実体顕微鏡による断面観察により 3 層の可能性が認められた場合、反対側からの剥離も検討する必要がある。

(3) 実体顕微鏡下での剥離 試料片の先端部を 2 mm 位のところから、層に垂直方向から弧を描くように斜めに切断し、先端部を極めて細く尖らせる。先端部の厚みが切片の幅よりも薄くなったのを確認したら実体顕微鏡下に移し、ピンセットで幅広の部分をつかんで尖った先端部をスライドガラス上にのせる。フィルムの各層がスライドガラス上で平行に並ぶように置き、ニードル (柄の付いた針) を転がすようにして切片先端を軽く押しつぶし、先端から 1 ~ 2 mm 程度のところをメス等で押し切る。

切り取った小切片をスライドガラスの中央に置き、上から別のスライドガラスを X 字形にかぶせる。上側のスライドガラスを押しつけ、各層が押しつぶされて延伸したのを確認した後、軽く押しつけながら時計方向、あるいは逆方向に少し動かす。この操作を繰り返すことにより小切片先端部の各層が接着面から剥離してくる (図 4)。剥離しなければ上側のスライドガラスをやや激しく動かす。これにより、接着層や熱圧着部からの剥離が可能になる場合がある。先端部のみが剥離し、元の部分は着いたままの小切片は、ダイヤモンドセルを用いた顕微 FTIR による各層の測定が可能である。

実体顕微鏡下でこの剥離操作を行い、さらに偏光レンズを用いて観察することにより、試料層の構成数が推測でき、未確認であった層が新たに見つかることがある。

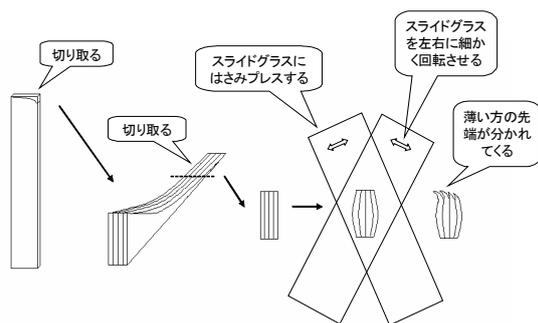


図4. 実体顕微鏡下での剥離法

### 3) 化学的剥離法

(1) クロロホルムによる剥離 試料片の3/4程度をクロロホルムの入った試験管に浸漬し一晩放置する。取り出してクロロホルムを除去すると、接着層あるいは印刷部分が溶解して剥離してくる場合が多い。試料片を浸漬する前によくもみほぐしておく、クロロホルムの浸透がよい。

#### (2) 酸による剥離

ア) アルミニウム層 試料片を塩酸(1→2)に浸漬し一晩放置する。アルミニウム層が溶解し、その部分から剥離する。溶解時に水素の泡が勢よく噴出する場合があるので注意する。ほとんどの場合剥離面に接着剤が付着している、クロロホルムを含んだ脱脂綿で拭き取る必要がある。また試料片の先端部のアルミニウムだけを溶解し、その部分から物理的に引き剥がすと、片側にアルミニウムが付いた状態で剥離できる場合がある。

イ) PA層 濃硫酸あるいは塩酸(1→2)に試料片を浸漬し、一晩放置する。中間にPA層がある場合、試料片の周辺部から徐々に浸透しPA層を溶解する。取り出した後水洗し、二層に剥がれた部分から引き剥がすと、全体が剥離する場合がある。完全には剥がれない場合、さらに酸に浸漬して溶解する。剥離した面を酸を含ませた脱脂綿でよく拭き、PA層を完全に除去する。PA層を除去した面には接着層が露出している場合があるので、クロロホルムを含んだ脱脂綿で接着層を拭き取る。PA層が試料片の表面にある場合、酸で完全に溶解して取り除く。あるいは表面のPA層が溶けかけた状態になった時、取り出して水に浸漬するとPA層が白濁して性状が変化し、剥離できる場合がある。PAが溶解した酸溶液は、前処理における留意点

1. 1), (9)PAに従って薄膜あるいはKBr錠剤を作製する。

また強酸を用いて剥離操作を行う場合、EVA層が存在すると、強酸による影響でEVA特有の吸収(1741, 1241, 1021  $\text{cm}^{-1}$ 付近)が弱くなり、また、そのピーク付近に比較的なだらかな妨害ピークが現れ、PEと誤認しやすくなるので注意が必要である。

上記の各剥離法を状況に応じて組み合わせることにより、多くの多層フィルムの材質鑑別は可能である。しかし、熱圧着による接着面は剥離できないことが多いので、両面のATR測定と透過測定及び実体顕微鏡による層数の確認、あるいは顕微ATR測定等により総合的に判断する。

### まとめ

合成樹脂製器具及び容器包装の規格試験を行う場合、材質により適用する規格試験が異なるため、鑑別が必要である。適切な試料前処理を行いFTIRを用いて測定することにより、大部分の材質鑑別は可能と思われる。ここで述べた方法は日常の行政検体処理で培われた経験から得られたものである。

今後材質鑑別を行うに当たっては、常により良い方法を追求し、改善していく必要がある。最近では、1回反射ダイヤモンドATR装置を用いることにより、食品接触面の測定に関しては、ほとんどの試料で前処理なしにできるようになってきた。前処理経験が少なく技術が未熟な場合、この装置を活用することも一法だろう。ただし、表面のみの測定であるため、試料内部の測定には向かず、測定面積も小さいため、微小試料の測定部位の確認には注意が必要である。また新たな素材も日々登場するため、それに適した方法を開発していくことも必要である。

(本報告の概要は第43回全国衛生化学技術協議会年会2006年11月で発表した。)

### 文献

- 1) 日本薬学会編:衛生試験法・注解, 592-596, 2005, 金原出版, 東京。
- 2) 田隅三生 編著: FT-IRの基礎と実際, 第2版, 1994, 東京化学同人, 東京