

キャピラリーGCによる揮発性物質, カプロラクタム およびメタクリル酸メチル試験法の改良

金子 令子, 船山 恵市, 羽石 奈穂子, 荻野 周三

Improvement Using Capillary GC on Plastic Test of Volatile Substances, Caprolactam and Methylmethacrylate

Reiko KANEKO, Keiichi FUNAYAMA, Nahoko HANEISHI and Shuzo OGINO

Keywords: 揮発性物質 volatile substance, スチレン styrene, カプロラクタム caprolactam, メタクリル酸メチル methylmethacrylate, ポリスチレン polystyrene, ナイロン nylon, ポリメタクリル酸メチル polymethylmethacrylate, 合成樹脂 plastic, 器具 equipment, 容器包装 package

緒 言

ポリスチレン(PS)は材質中に未反応のスチレンや原料中の不純物が含まれていることが知られており, 食品衛生法ではスチレンを含む揮発性物質(スチレン, トルエン, エチルベンゼン, イソプロピルベンゼン, *n*-プロピルベンゼン)の材質中の濃度を合計 5,000 ppm 以下と規定している¹⁾. また同様にナイロンおよびポリメタクリル酸メチルも材質中に未反応の原料であるカプロラクタムおよびメタクリル酸メチルが残留している可能性があり, これらが 20%エタノール浸出液中に 15 ppm を超えて移行してはならないと規定している¹⁾. 食品衛生法による公定法¹⁾はいずれも最近使用されなくなっているバックドカラムによるガスクロマトグラフ(GC)法であり, 分析精度が低く, バックドカラムが装着できるGCは限定されている. これらの規格におけるキャピラリーカラムを用いた試験法は, カプロラクタムおよびメタクリル酸メチルについては報告されていない. 揮発性物質についてはヘッドスペース法を用いた報告²⁾があるが, この試験法は溶解した後, 恒温そうで加熱するなど操作が煩雑で関与するファクターも多く, 技術の習熟が必要である. そこでこれら 3 物質について, 簡便で, 分析精度が高く, 汎用性の高いキャピラリーカラムを用いた試験法を検討したので報告する.

実 験 方 法

1. 試料

- 1) 揮発性物質 PS製の食品用器具・容器 10 試料を用いた.
- 2) カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル いずれも溶出試験であり, きょう雑物による影響がほとんどないことから試料を用いた試験は行わなかった.

2. 試薬, 試液

- 1) 揮発性物質 トルエン(TO), スチレン(S), *n*-プロピルベンゼン(NPB), エチルベンゼン(EB), イソプロピルベンゼン(IPB): 東京化成工業, ジメチルホルムアミド(DMF): 特級, 和光純薬工業, テトラヒドロフラン(THF): 高速液体クロマトグラフ用, 関東化学
- 2) カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル ϵ -カプロラクタム, メタクリル酸メチル, エタノール(95): 特級, 和光純薬工業, 20%エタノール: エタノール(95) 40 mL を採り, 水を加えて 190 mL とした.

3. 標準溶液

- 1) 揮発性物質
(1) バックドカラム法(公定法) TO, S, NPB, EB および IPB はそれぞれ 2,000 $\mu\text{g/mL}$ の DMF 溶液を個別に調製して標準原液とし, それぞれ 1~125 $\mu\text{g/mL}$ となるように DMF で混合, 希釈して混合標準溶液を調製した. また添加回収試験用に各 1,800 $\mu\text{g/mL}$ の DMF 混合標準溶液を調製した.
- (2) キャピラリーカラム法 TO, S, NPB, EB および IPB はそれぞれ 2,000 $\mu\text{g/mL}$ の THF 溶液を個別に調製して標準原液とし, それぞれ 1~125 $\mu\text{g/mL}$ となるように THF で混合, 希釈して混合標準溶液を調製した. ただし DMF 溶液との比較時は, THF をすべて DMF でおきかえた標準溶液および内部標準溶液を調製した. また添加回収試験用に各 2,000 $\mu\text{g/mL}$ の THF 混合標準溶液を調製した.
- 2) カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル
カプロラクタム標準溶液: ϵ -カプロラクタム 15 mg を 20%エタノールに溶かして 100 mL とし, 標準原液とした. 標準原液を希釈し, 1.0~30 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液を調製した.

* 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 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

メタクリル酸メチル標準溶液：メタクリル酸メチル 15 mg を 20 %エタノールに溶かして 100 mL とし、標準原液とした。標準原液を希釈し、1.0 ~ 30 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液を調製した。

4. 装置

パックドカラム用ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC-9A (FID 付き)

キャピラリーカラム用ガスクロマトグラフ：Hewlett Packard 社製 HP-6890 (FID 付き)

5. GC測定条件

1) 揮発性物質

(1) パックドカラム法測定条件 カラム：25 %ポリエチレングリコール 20M/ユニポート HP60-80 メッシュ (3 mm i.d. \times 2.1 m, ガラスカラム), カラム温度：110 (12 min) (10 /min) 150 (8 min), 注入口温度：230 , 検出器温度：230 , キャリヤーガスおよび流量：He, 43 mL/min, 注入量：3 μL

(2) キャピラリーカラム法測定条件 カラム：HP-WAX (0.25 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 0.5 μm), Agilent Technologies, カラム温度：60 (4 /min) 100 (10 /min) 150 (5 min), 注入口温度：220 , 検出器温度：220 , キャリヤーガスおよび流量：He, 1.2 mL/min, 注入モード：スプリット (スプリット比 1 : 30), 注入量：1 μL

2) カプロラクタム (キャピラリーカラム法)

(1) 測定条件ア カラム：DB-1 (0.32 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 5 μm), カラム温度：240 , 注入口温度：240 , 検出器温度：240 , スプリット比：1:10, キャリヤーガスおよび流量：He, 1.7 mL/min, 注入量：1 μL

(2) 測定条件イ カラム：HP-WAX (0.25 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 0.5 μm), カラム温度：200 (1 min) - (2 /min) - 220 (5 min), 注入口温度：230 , 検出器温度：230 , スプリット比：1:30, キャリヤーガスおよび流量：He, 1.0 mL/min, 注入量：1 μL

3) メタクリル酸メチル (キャピラリーカラム法)

(1) 測定条件ア カラム：DB-1 (0.32 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 5 μm), カラム温度：120 (1 min) - (5 /min) - 170 , 注入口温度：200 , 検出器温度：200 , スプリット比：1:10, キャリヤーガスおよび流量：He, 1.4 mL/min, 注入量：1 μL

(2) 測定条件イ カラム：HP-WAX (0.25 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 0.5 μm), カラム温度：60 , 注入口温度：150 , 検出器温度：150 , スプリット比：1:15, キャリヤーガスおよび流量：He, 1.2 mL/min, 注入量：1 μL

6. 試験溶液の調製 (揮発性物質)

パックドカラム法は、20 mL のメスフラスコに細切した試料 1.0 g を正確にはかり取り、DMF を加え定容とした

ものを試験溶液とした。キャピラリーカラム法は、同様に操作した試料に DMF または THF を加え定容としたものを試験溶液とした。

結果および考察

1. 揮発性物質

1) キャピラリーカラムの選択 公定法における揮発性物質の測定はパックドカラムで行うことが規定されている。充填剤としてカラム担体にポリエチレングリコールを 25 % 含ませたものが記載されていることから¹⁾、強極性キャピラリーカラムである HP-WAX (0.25 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 0.5 μm) を選択した。

2) 試料の溶解溶媒の検討 公定法は PS を DMF に溶解したものを試験溶液として、パックドカラムに注入して測定を行っている。そこで公定法に準じて DMF に溶解した 100 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液をキャピラリーカラムに注入したところ、図 1 のガスクロマトグラムが得られた。ピークの形状は保持時間が長いものほどブロードとなり、5 回繰り返したときの標準溶液のピーク面積の変動係数 (CV) は 5 化合物で 1.5 ~ 2.7 % であった。これは DMF の沸点が 153 と高く、注入口において短時間で気化しにくく、溶媒中の揮発性物質も短時間に気化できないためと考えられた。そこで PS

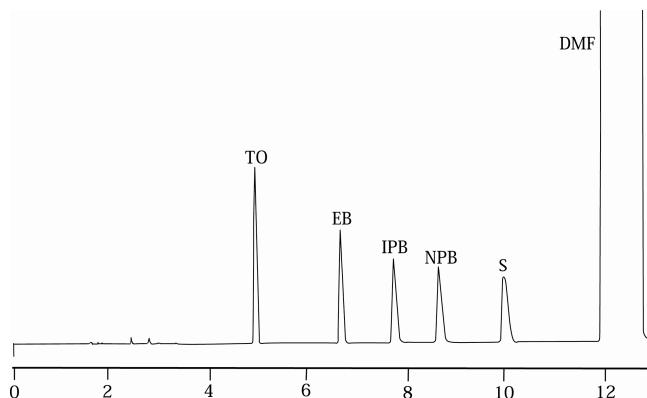


図1. キャピラリーカラムによる揮発性物質のガスクロマトグラム (DMF 溶液) (各 100 $\mu\text{g/mL}$, 1 μL)

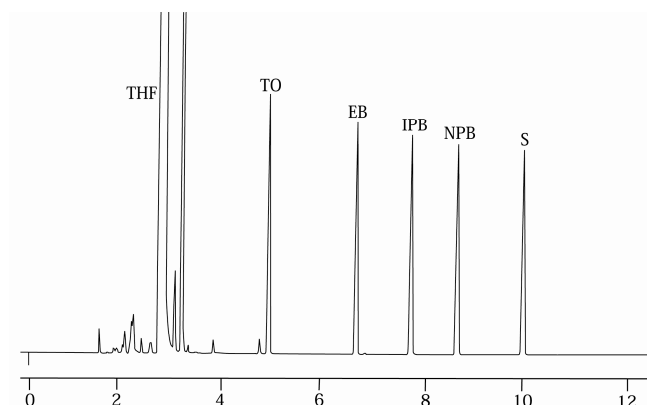


図2. キャピラリーカラムによる揮発性物質のガスクロマトグラム (THF 溶液) (各 100 $\mu\text{g/mL}$, 1 μL)

に対して溶解能があり、沸点が 66 と低い THF を溶媒とした標準溶液を注入し、得られたガスクロマトグラムを図 2 に示した。その結果、5 化合物の面積値がほぼ同じであり、ピーク形状が良好で再現性のよい (CV 0.1~0.6 %, n=5) ガスクロマトグラムが得られた。また試料に標準物質を添加して 11 回連続測定を行った場合でも、5 化合物の CV は 0.3~1.2 % と良好であった (表 1)。なお、試料を溶

表1. キャピラリーカラム法による揮発性物質の再現性

揮発性物質	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	CV (%)
TO	1960 \pm 24	1.2
EB	2050 \pm 14	0.7
IPB	2010 \pm 10	0.5
NPB	1990 \pm 6	0.3
S	3660 \pm 22	0.6

揮発性物質各 2,000 $\mu\text{g/g}$ を添加した試料 (No.4) の THF 溶液

平均値 \pm SD, n=11, TO:トルエン, EB:エチルベンゼン,

IPB:イソプロピルベンゼン, NPB:n-プロピルベンゼン, S:スチレン

媒に溶解したときの粘性が DMF より THF の方が低いことから、オートサンプラーの使用も可能であった。以上よりキャピラリーカラム法では試験溶液の溶媒として DMF ではなく THF を用いることにより、再現性のよい良好な測定を行うことができることを確認した。

3) 検量線 ピーク面積による絶対検量線法で検量線を作成した。その結果、パックドカラム法は 5 化合物全て 2~125 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で原点を通る直線性のよい検量線が得られた。検量線の相関係数は、全ての化合物において 0.999 以上と良好であった。また材質中の各揮発性物質の定量下限は、40 $\mu\text{g/g}$ であった。キャピラリーカラム法は、5 化合物全て 1~125 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で原点を通る直線性のよい検量線が得られ、相関係数は 0.998 以上と良好であった。定量下限は 20 $\mu\text{g/g}$ と、パックドカラム法より良好な感度が得られた。

4) 添加回収試験 パックドカラム法は、20 mL のメスフラスコに PS 製試料 (No.10) 1.0 g を正確にはかり取り、1,800 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液 1.0 mL を加え、DMF で定容とした試験溶液を GC に注入した。回収率は 89~99 % であった (表 2)。キャピラリーカラム法は、同様に操作した試料に 2,000 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液 1.0 mL を加え、

表2. パックドカラム法による揮発性物質添加回収試験結果

揮発性物質	試料 (No.10)	1800 $\mu\text{g/g}$ 添加試料 (No.10)	
	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)
TO	ND	1720 \pm 43	96 \pm 2
EB	257 \pm 54	1860 \pm 24	89 \pm 1
IPB	ND	1780 \pm 16	99 \pm 1
NPB	ND	1790 \pm 41	99 \pm 2
S	977 \pm 74	2590 \pm 75	89 \pm 4

平均値 \pm SD, n=3, ND<40 $\mu\text{g/g}$, DMF 溶液

表3. キャピラリーカラム法による揮発性物質添加回収試験結果

揮発性物質	試料 (No.10)	各 2000 $\mu\text{g/g}$ 添加試料 (No.10)	
	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)
TO	ND	1880 \pm 78	94 \pm 5
EB	39 \pm 1	1870 \pm 98	91 \pm 6
IPB	ND	1850 \pm 87	92 \pm 5
NPB	ND	1850 \pm 80	92 \pm 5
S	867 \pm 7	2530 \pm 95	83 \pm 6

平均値 \pm SD, n=3, ND<20 $\mu\text{g/g}$, THF 溶液

THF で定容とした試験溶液を GC に注入した。回収率は 83~94 % であり、パックドカラム法とほぼ同等と考えられた (表 3)。

5) パックドカラム法およびキャピラリーカラム法の試料への適用とその比較 公定法であるパックドカラム法およびキャピラリーカラム法を用いて、PS 製の小皿、コップ、菓子容器等 10 試料の揮発性物質の残存量を測定した (表 4)。S は全ての試料から 270~1,700 $\mu\text{g/g}$, EB は No.3 を除く全ての試料から 28~360 $\mu\text{g/g}$ 検出された。TO, IPB および NPB はそれぞれ 1 試料, 7 試料および 5 試料から検出されたが、いずれも 100 $\mu\text{g/g}$ 以下であった。食品衛生法では、PS 製品に残存する揮発性物質の合計を 5,000 $\mu\text{g/g}$ 以下と定め、更に熱湯を用いる発泡 PS 製品については、合計 2,000 $\mu\text{g/g}$ 以下で、かつ S および EB がそれぞれ 1,000 $\mu\text{g/g}$ 以下と定めている。今回測定した PS 試料は、全て基準を満たしていた。

パックドカラム法とキャピラリーカラム法を比較すると大半の試料ではほぼ同等の結果が得られたが、No.5, 9, 10 ではパックドカラム法の測定値が大幅に高かったことから、n=3 として再度測定したが、やはり高い測定値が得られた。検出された化合物は EB, IPB および S であり、いずれもパックドカラムで高かったが、特に EB は 2~6 倍と著しく高い値を示した。そこでそれらのクロマトグラムのピークを詳細に検討したところ (図 3)、キャピラリーカラムでは EB のすぐ後ろに 2 本のきょう雑ピークが存在し、S の近くにも見られた。一方、パックドカラムでは分離能が悪いためピークがブロードとなり、EB は隣接するきょう雑成分ピークの肩部分として認められ、これらを含めて測定されたために数倍という高い測定値が得られたと考えられる。また、S もきょう雑ピークを含んでいる可能性が高い。このようにパックドカラムでは分離が悪いため、きょう雑ピークの面積値が合算され大きい値となることが推測された。キャピラリーカラムでは、図 3 に示したように EB のピークは明確に分離しており、No.5 および 10 のクロマトグラムにおいても同様であった。このように揮発性物質の正確な測定値を得るためにはキャピラリーカラムによる分離が必要である。

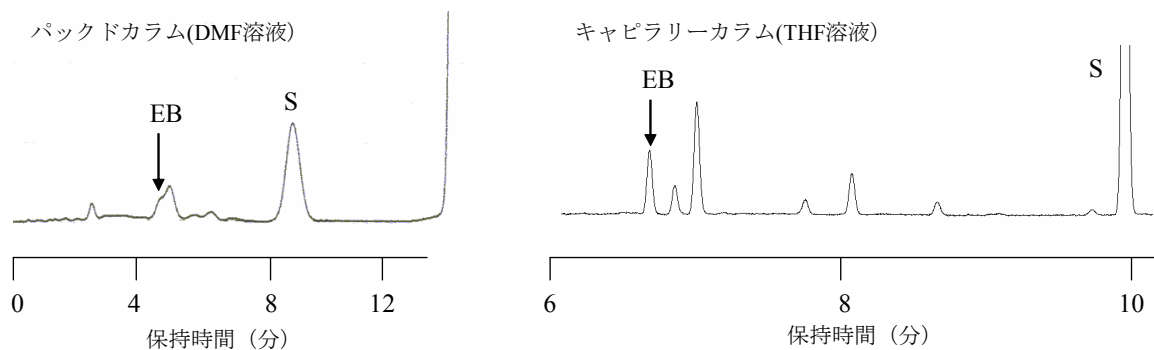


図3. カラムのちがいによる試料溶液(NO.9) ガスクロマトグラムの比較

表4. ポリスチレン製品の揮発性物質測定結果

No.	品名	カラム	TO	EB	IPB	NPB	S	計
1	使い捨て総菜容器	バックド	N.D.	66	N.D.	N.D.	440	560
		キャピラリー	N.D.	66±0	N.D.	N.D.	400±3	419±3
2	使い捨て小皿	バックド	N.D.	40	N.D.	N.D.	300	400
		キャピラリー	N.D.	28±0	N.D.	N.D.	272±9	301±9
3	菓子用カップ	バックド	48	N.D.	N.D.	N.D.	580	640
		キャピラリー	24±0	N.D.	N.D.	N.D.	579±4	602±4
4	使い捨てスプーン	バックド	N.D.	120	58	34	1700	2000
		キャピラリー	N.D.	116±2	49±1	29±1	1670±43	1870±46
5	菓子容器	バックド	N.D.	161±15	49±5	N.D.	1700±324	1910±334
		キャピラリー	N.D.	70±2	21±1	N.D.	1590±46	1680±49
6	菓子容器	バックド	N.D.	300	30	N.D.	620	960
		キャピラリー	N.D.	248±1	34±0	N.D.	642±1	925±2
7	菓子容器	バックド	N.D.	100	N.D.	N.D.	520	700
		キャピラリー	N.D.	96±2	N.D.	N.D.	418±4	534±6
8	菓子容器	バックド	N.D.	280	44	N.D.	1000	1400
		キャピラリー	N.D.	197±5	31±1	22±1	931±27	1210±34
9	菓子容器	バックド	N.D.	355±20	N.D.	N.D.	993±28	1350±8
		キャピラリー	N.D.	75±2	N.D.	N.D.	838±19	913±21
10	菓子容器	バックド	N.D.	257±54	N.D.	N.D.	977±74	1230±90
		キャピラリー	N.D.	39±1	N.D.	N.D.	867±7	905±7

単位: $\mu\text{g/g}$, 平均値 \pm SD, n=3(バックドカラムNo.1~4, 6~8のみn=1), N.D. <20 $\mu\text{g/g}$ (キャピラリーカラム, THF溶液), N.D. <40 $\mu\text{g/g}$ (バックドカラム, DMF溶液)

2. カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル

1) キャピラリーカラムの選択 公定法におけるカプロラクタムおよびメタクリル酸メチルの分析はバックドカラムで行うことが規定されている。充填剤はカプロラクタムでは, カラム担体にポリエチレングリコールを5%および水酸化カリウムを1%含ませたものが記載されている¹⁾。またメタクリル酸メチルでは, カラム担体にD-ソルビトールを30%含ませたものが記載されている。公定法における充填剤はカプロラクタムでは強極性, メタクリル酸メチルで

は中または弱極性でいずれも極性カラムであることから, 強極性のキャピラリーカラムHP-WAX(0.25 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 0.5 μm), また無極性であっても, 膜厚が厚ければ低分子量化合物の測定が可能であると考え, DB-1(0.32 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 5 μm)を選択した。この2種のキャピラリーカラムによる測定条件ア, イを用い, カプロラクタムおよびメタクリル酸メチルを測定し, 比較検討を行った。図4に示したようにカプロラクタムは測定条件ア, イともピークが認められた。イではベースラインの上昇が

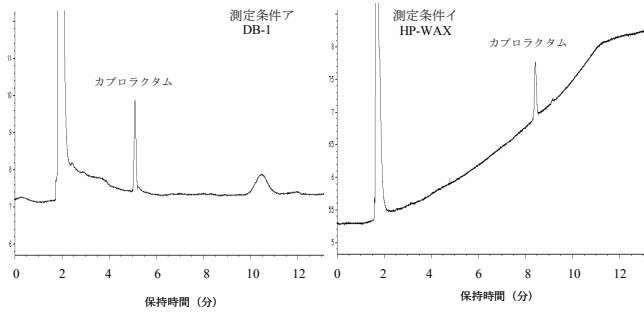


図4. キャピラリーカラムによるカプロラクタムのガスクロマトグラム標準溶液 15 $\mu\text{g/mL}$, 1 μL

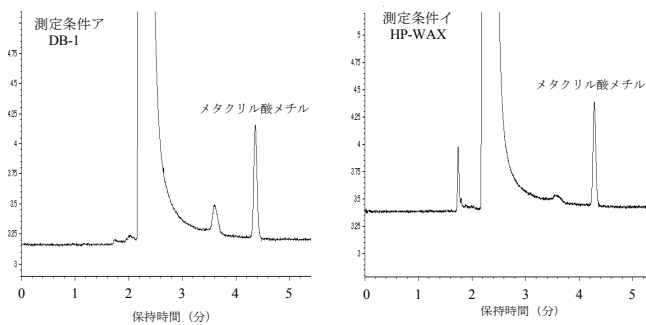


図5. キャピラリーカラムによるメタクリル酸メチルのガスクロマトグラム標準溶液 15 $\mu\text{g/mL}$, 1 μL

認められたが、アでは安定していた。メタクリル酸メチルは測定条件ア、イとも図5に示したようにピークが認められ、ピーク形状、感度ともに差は認められなかった。

規格試験にはなるべく同種類のカラムを使用した方が効率的なことから、カプロラクタムおよびメタクリル酸メチルの分析にはアのDB-1(0.32 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 5 μm)を使用することとした。

2) 検量線 カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル標準溶液 1.0, 7.5, 15, 30 $\mu\text{g/mL}$ を用い、ピーク面積による絶対検量線法でそれぞれの検量線を作成した。カプロラクタムおよびメタクリル酸メチルの検量線は、いずれも 1.0 ~ 30 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で原点をとる良好な直線性を示し、相関係数は 0.999 以上、定量下限はいずれも 1 $\mu\text{g/mL}$ であった。

3) 再現性 カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル標準溶液 15 $\mu\text{g/mL}$ をそれぞれの測定条件アにおいて測定した結果、表5に示したようにピーク面積の変動係数 CV はカプロラクタム 0.88%、メタクリル酸メチル 2.99% と良好であった。4) 試料への適用 カプロラクタムおよびメ

表5. キャピラリーカラム法によるカプロラクタムおよびメタクリル酸メチルの再現性

	ピーク面積	CV(%)
カプロラクタム	16.6 \pm 0.15	0.88
メタクリル酸メチル	1.6 \pm 0.05	2.99

平均値 \pm SD, n=5, 注入量: 1 μL (15 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液)

タクリル酸メチルはいずれも溶出試験であるため、きょう雑物による影響が少なく、試料への適用は問題ないものと推察された。

ま と め

1. 揮発性物質

キャピラリーカラム法は試料溶解溶媒に THF を用いることにより、各揮発性物質において良好なピーク形状および変動係数が得られた。また THF 溶解試料の粘性が少なかったため、オートサンプラーの使用も可能であった。標準溶液を用いた検量線では 1 ~ 125 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で原点をとる直線性が得られ、各揮発性物質の定量下限は 20 mg/g であった。また再現性は良好であり、添加回収率はパッドカラム法とほぼ同等であった。

試料を用いた測定において、パッドカラム法ではきょう雑ピークとの分離が不十分ため測定値を高く誤認する可能性があったが、キャピラリーカラム法では正確に測定できることが確認された。

以上より PS 材質試験における揮発性物質試験法は、試料を溶解する溶媒を DMF から THF にすることにより、公定法であるパッドカラム法からキャピラリーカラムを用いる測定法に変更することが可能であった。

2. カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル

強極性の HP-WAX(0.25 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 0.5 μm) および無極性の DB-1(0.32 mm i.d. \times 30 m, 膜厚 5 μm) のカラム 2 種を用いた測定条件を比較検討した結果、両化合物が良好に測定できた DB-1 を用いる測定条件が適当であると考えられた。標準溶液を用いた検量線はいずれも 1.0 ~ 30 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で原点をとる直線性を示し、定量下限はいずれも 1 $\mu\text{g/mL}$ であり、再現性も良好であった。またいずれも溶出試験であるため、きょう雑物による影響が少なく、試料への適用は問題ないと考えられる。

以上よりナイロンにおけるカプロラクタムおよびポリメタクリル酸メチルにおけるメタクリル酸メチル溶出試験法は、公定法であるパッドカラム法からキャピラリーカラムを用いる測定法に変更することが可能であった。

(本研究の一部は平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金により行われたものである。)

文 献

- 1) 食品衛生研究会：食品衛生小六法，平成 16 年度版，1245-1261，2003，新日本法規出版（株），名古屋市。
- 2) 杉田たき子，石綿肇，河村葉子，他：食衛誌，36，63-268，1995。