

図1 溶媒にDMFを用いた直接注入法（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（100 μ g/mL標準溶液）

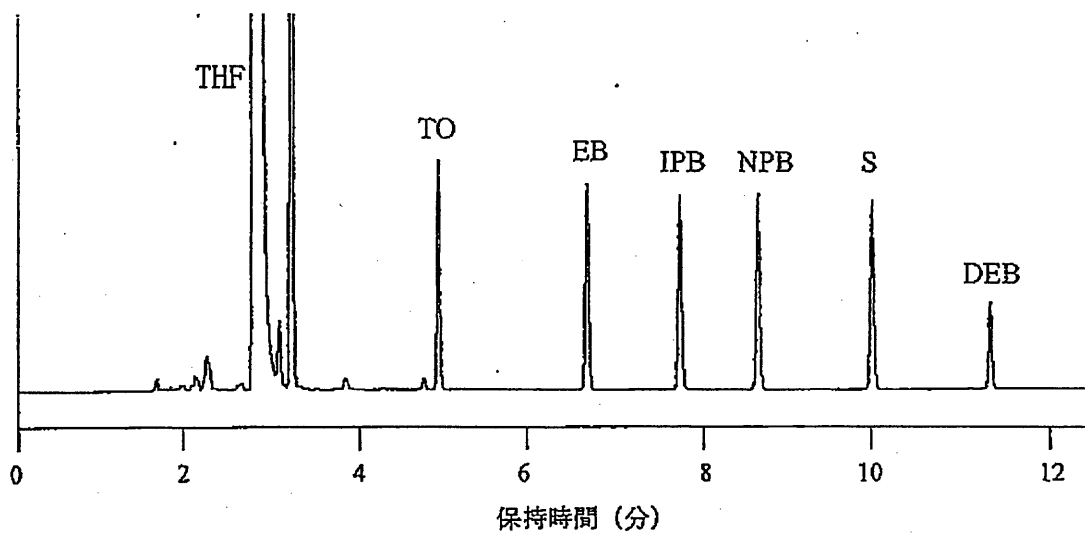


図2 溶媒にTHFを用いた直接注入法（キャピラリーカラム）による揮発性物質のガスクロマトグラム（100 μ g/mL標準溶液）

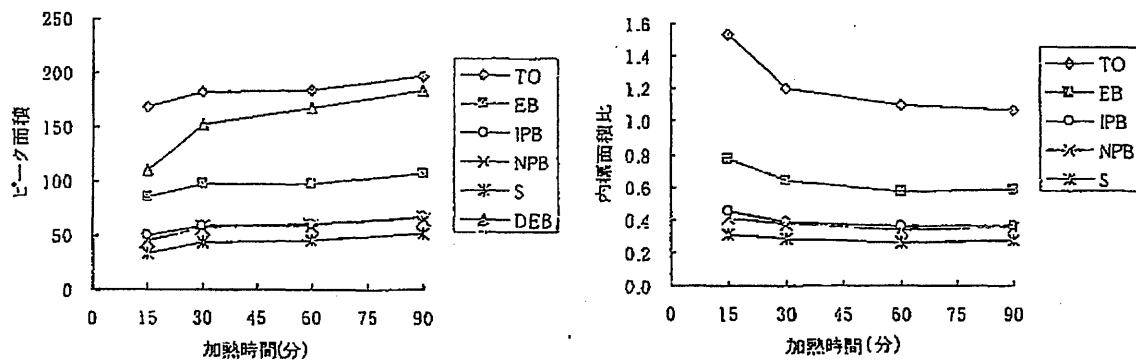


図3 ヘッドスペース法における加熱時間とピーク面積及び内部標準物質面積比の関係

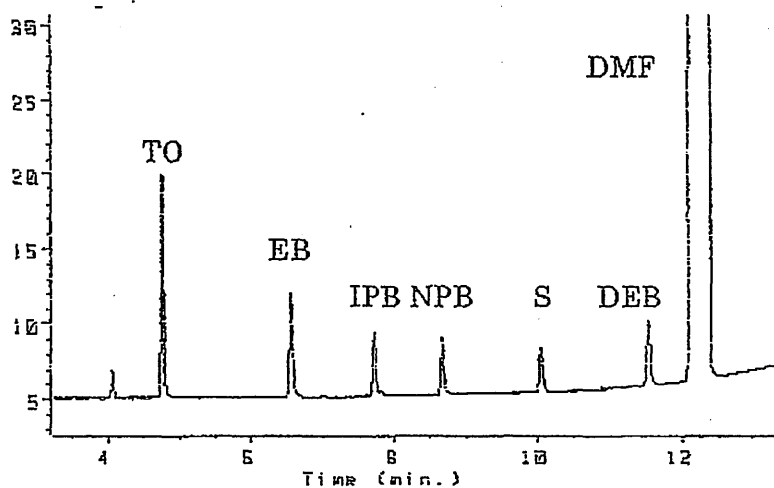


図4 ヘッドスペース法による各揮発性物質およびDEBのガスクロマトグラム (100 μ g/mL標準溶液)

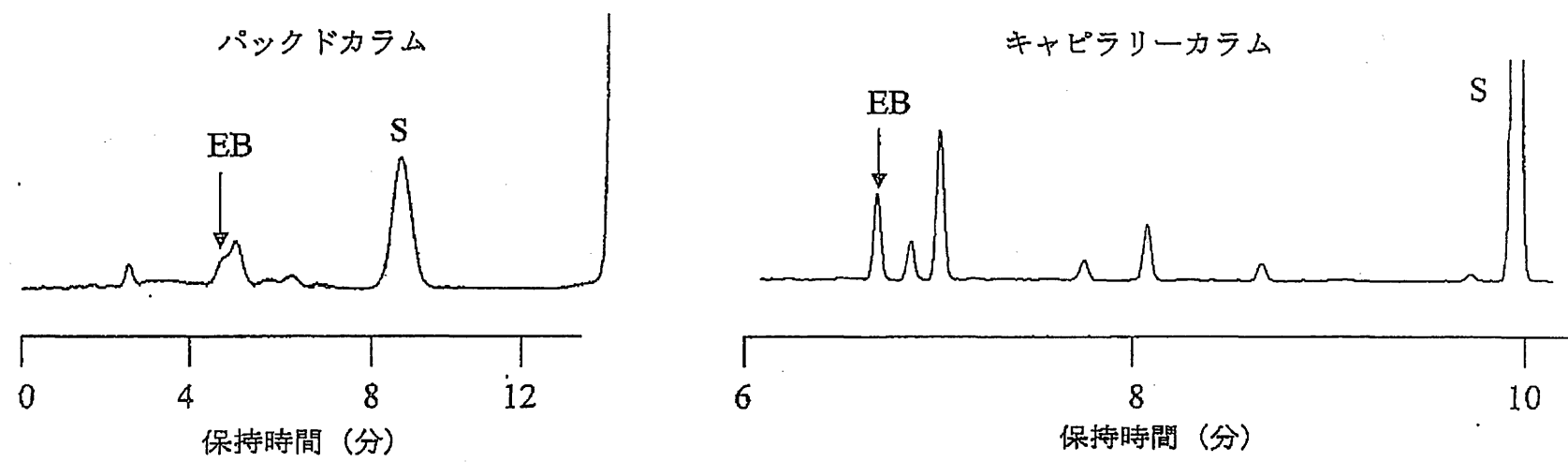


図5 直接注入法におけるパッキングカラムとキャピラリーカラムによるクロマトグラム (NO. 9) の比較
(パッキングカラム: DMF溶液、キャピラリーカラム: THF溶液)

表1 公定法による添加回収試験結果

	試料(No.10)		1800 $\mu\text{g/g}$ 添加試料(No.10)	
	$\mu\text{g/g}$		$\mu\text{g/g}$	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

n=3, 平均値 \pm SD, ND < 20 $\mu\text{g/g}$, 絶対検量線法

表2 直接注入法(キャピラリーカラム)による連続測定結果

	平均値($\mu\text{g/g}$)	SD	CV (%)
TO	1960	24	1.2
EB	2050	14	0.7
IPB	2010	10	0.5
NPB	1990	6	0.3
S	3660	22	0.6

2000 $\mu\text{g/g}$ 添加試料(No.4)について実施

n=11

表3 直接注入法(キャピラリーカラム)による添加回収試験結果

	試料(No.10)		2000 $\mu\text{g/g}$ 添加試料(No.10)			
	絶対検量線法	内部標準法	絶対検量線法		内部標準法	
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	回収率(%)	$\mu\text{g/g}$	回収率(%)
TO	ND	ND	1880 \pm 78	94 \pm 5	2050 \pm 0	102 \pm 0
EB	39 \pm 1	38 \pm 0	1870 \pm 98	91 \pm 6	2030 \pm 22	100 \pm 1
IPB	ND	ND	1850 \pm 87	92 \pm 5	2010 \pm 11	101 \pm 1
NPB	ND	ND	1850 \pm 80	92 \pm 5	2010 \pm 0	101 \pm 0
S	867 \pm 7	857 \pm 8	2530 \pm 95	83 \pm 6	2770 \pm 13	96 \pm 1

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

表4 ヘッドスペース法による連続測定結果

	ピーク面積			内標面積比		
	平均値 (カウント)	SD	CV (%)	平均値	SD	CV(%)
TO	191	18	9	1.2	0.15	13
EB	102	12	12	0.6	0.07	10
IPB	63	9	15	0.4	0.03	8
NPB	62	9	15	0.4	0.03	7
S	48	8	18	0.3	0.01	5

混合標準溶液 50 $\mu\text{g/mL}$ について実施

表5 ヘッドスペース法による添加回収試験結果

	試料(No.2)		250 $\mu\text{g/g}$ 添加試料(No.2)			
	絶対検量線法	内部標準法	絶対検量線法		内部標準法	
	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)
TO	ND	ND	261 \pm 16	104 \pm 6	246 \pm 15	98 \pm 6
EB	46 \pm 3	28 \pm 1	286 \pm 17	96 \pm 7	275 \pm 15	99 \pm 6
IPB	ND	ND	244 \pm 10	98 \pm 4	237 \pm 10	95 \pm 4
NPB	ND	ND	259 \pm 12	104 \pm 5	249 \pm 11	100 \pm 4
S	220 \pm 18	271 \pm 7	499 \pm 25	112 \pm 10	507 \pm 17	95 \pm 7

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

表6 直接注入法及び直接注入法によるポリスチレン製品の揮発性物質測定結果

No.	品名				TO	EB	IPB	NPB	S	計
1	使い捨て惣菜容器	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		66			440	505
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	66±0			409±3	466±3	
				内標準法	71±0			443±3	517±3	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	97±5			450±15	547±19	
				内標準法	82±3			500±11	582±12	
2	使い捨て小皿	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		40			300	340
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	28±0			272±9	300±9	
				内標準法	29±1			265±8	294±8	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	46±3			220±18	266±21	
				内標準法	26±1			270±7	298±8	
3	菓子用カップ	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法	48				580	628
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	24±0			579±4	603±4	
				内標準法	23±1			587±2	610±3	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法				550±42	550±42	
				内標準法				640±40	640±40	
4	使い捨てスプーン	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		120	58	34	1700	1912
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	116±2	49±1	29±1	1670±43	1864±40	
				内標準法	117±3	51±1	30±0	1685±13	1883±18	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	130±5	76±0	55±3	1500±86	1763±92	
				内標準法	130±7	65±2	36±3	1800±77	2031±85	
5	菓子容器(黄色)	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		161±15	49±5		1700±324	1910±334
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	70±2	21±1		1590±46	1681±49	
				内標準法	74±0	22±0		1646±0	1742±0	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	80±3	60±1		1300±14	1440±18	
				内標準法	62±4	44±2		1500±50	1606±56	
6	菓子容器(赤色)	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		300	30		620	950
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	248±1	34±0		642±1	924±2	
				内標準法	263±1	37±1		672±4	972±7	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	210±16	65±4	45±5	510±56	830±76	
				内標準法	210±20	49±3	23±6	560±34	842±58	
7	菓子容器(白色)	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		100			520	620
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	96±2			418±4	514±6	
				内標準法	96±0			418±2	514±11	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	92±5	50±1	45±3	350±35	537±41	
				内標準法	81±5	33±2	25±4	400±10	539±19	
8	菓子容器(黄色)	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		350	44		1000	1324
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	197±5	31±1	22±1	931±27	1181±34	
				内標準法	219±4	34±0	24±0	936±19	1213±23	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	210±3	65±3	48±3	770±21	1093±17	
				内標準法	210±11	50±2	28±5	900±5	1188±19	
9	菓子容器(レモン色)	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		355±20			993±28	1348±8
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	75±2			838±19	913±21	
				内標準法	77±2			847±15	924±17	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	93±3	53±1	40±7	720±63	906±59	
				内標準法	88±7	38±4	20±11	910±29	1056±46	
10	菓子容器(黒色)	直接注入法	バックドカラム	絶対検量線法		257±54			977±74	1234±90
			キャピラリーカラム	絶対検量線法	39±1			867±7	906±7	
				内標準法	38±0			857±8	895±8	
		ヘッドスペース法		絶対検量線法	67±10	54±0		870±69	991±79	
				内標準法	46±12	37±1		1000±79	1185±91	

バックドカラム : n=1 (但し、no.5, 9, 10) mean±SD (n=3)

その他 : mean±SD (n=3)

空欄: ND: 20 μg/g未満

単位: μg/g

〈その3〉カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル溶出試験法 におけるキャピラリーカラムによる改良法の検討

研究協力者 金子令子、船山恵市、羽石奈穂子 東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

食品衛生法における合成樹脂製の器具又は容器包装、一般の試験法、モノマー試験法（以下公定法と略す）では、主成分の材質がナイロンの場合カプロラクタム、ポリメタクリル酸メチルの場合メタクリル酸メチルを、20%エタノール浸出液中に15 ppmを超えて検出してはならないとしている。公定法はいずれも最近使用されなくなっているパックドカラムによるガスクロマトグラフ（GC）法である。そこで多くの試験研究機関で用いられ、分析精度が高く、どのGCにでも装着でき汎用性の高いキャピラリーカラムによる測定法の検討を目的として本研究を実施した。

B. 研究方法

1. 試薬および標準溶液

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。

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 μg/mLの標準溶液を調製した。

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 μg/mLの標準溶液を調製した。

2. 装置

水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ（GC-FID）：ヒューレットパッカード社製 HP 6890 型

3. カプロラクタム測定条件

(1)カラム：DB-1（0.32 mm i.d.×30 m、膜厚 5 μm）、カラム温度：240 °C、注入口温度：240 °C、検出器温度：240 °C、スプリット比：1:10、キャリアーガスおよび流量：He、1.7 mL/min、注入量：1 μL

(2)カラム：HP-WAX（0.25 mm i.d.×30 m、膜厚 0.5 μm）、カラム温度：200 °C（1 min）－（2 °C/min）－220 °C（5 min）、注入口温度：230 °C、検出器温度：230 °C、スプリット比：1:30、キャリアーガスおよび流量：He、1.0 mL/min、注入量：1 μL

4. メタクリル酸メチル測定条件

(1)カラム：DB-1（0.32 mm i.d.×30 m、膜厚 5 μm）、カラム温度：120 °C（1 min）－（5 °C/min）－170 °C、注入口温度：200 °C、検出器温度：200 °C、スプリット比：1:10、キャリアーガスおよび流量：He、1.4 mL/min、注入量：1 μL

(2)カラム：HP-WAX（0.25 mm i.d.×30 m、膜厚 0.5 μm）、カラム温度：60 °C、注入口温度：150 °C、検出器温度：150 °C、スプリット比：1:15、キャリアーガスおよび流量：He、1.2 mL/min、注入量：1 μL

5. 検量線の作成

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 μ 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。

C. 研究結果および考察

1. 公定法におけるパックドカラム

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パックドカラムで行うことになっている。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おり、市販品としては 5 % PEG20M + 2 % KOH/セライト 545、5 % PEG20M + 1 % KOH/ユニポート HP が相当する。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おり、市販品としては 30 % ソルビトール/ユニポート B、30 % Uconoil HB2000/ユニポート B^{II}などが相当する。パックドカラムによるカプロラクタムおよびメタクリル酸メチルのガスクロマトグラムを図 1 に示した。

2. キャピラリーカラムの検討

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あることから、揮発性物質によく用いられる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 μ m)、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 μ m) を選択した。この 2 種のキャピラリーカラム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 2 に示したようにカプロラクタムは測定条件(1)、(2)ともピークが認められた。(2)ではベースラインの上昇が認められたが、(1)では安定していた。

メタクリル酸メチルは測定条件(1)、(2)と

も図 3 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 DB-1 (0.32 mm i.d. \times 30 m、膜厚 5 μ m) を使用することとした。

3. 検量線

カプロラクタムおよびメタクリル酸メチルの検量線は、DB-1 を用いるそれぞれの測定条件(1)において、いずれも 1.0 ~ 30 μ 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 μ g/mL であった (図 4)。

4. 再現性

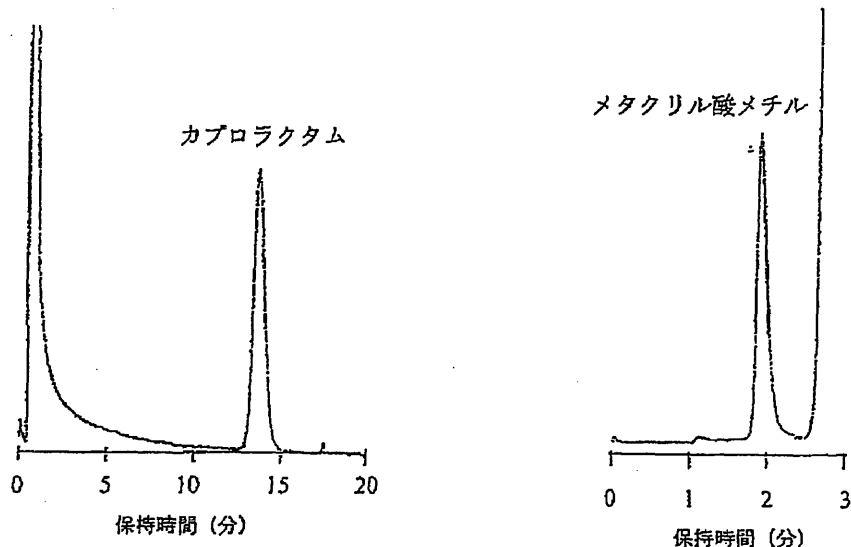
カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル標準溶液 15 μ g/mL をそれぞれの測定条件(1)において測定した結果、表 1 に示したようにピーク面積の変動係数 CV(%) はカプロラクタム 0.88、メタクリル酸メチル 2.99 と良好であった。

5. 試料への適用

カプロラクタムおよびメ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く、試料への適用は問題ないものと推察された。

D. 結論

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試験法はパックドカラムによるガスクロマトグラフ法であるが、分析精度が高く汎用性も高いキャピラリーカラムによる測定法を検討した。強極性の HP-WAX (0.25 mm i.d. \times 30 m、膜厚 0.5 μ m) および無極性の DB-1 (0.32 mm i.d. \times 30 m、膜厚 5 μ m) の 2 種を比較検討した。その



カラム : 5 %PEG20M+1 %KOH/ユニポートHP
(3 mm i. d. ×2.1 m、ガラスカラム)
カラム温度 : 170 °C,
注入口温度 : 230 °C, 検出器温度 : 230 °C,
キャリアーガスおよび流量 : He, 50 mL/min,
注入量 : 4 μL

カラム : 30 %ソルビトール/ユニポートB
(3 mm i. d. ×2.1 m、ガラスカラム)
カラム温度 : 40 (3 min) - (15 °C/min) - 140 °C,
注入口温度 : 150 °C, 検出器温度 : 150 °C,
キャリアーガスおよび流量 : He, 20 mL/min,
注入量 : 4 μL

図1. パックドカラムによるガスクロマトグラム
標準溶液 15 μg/mL, 4 μL

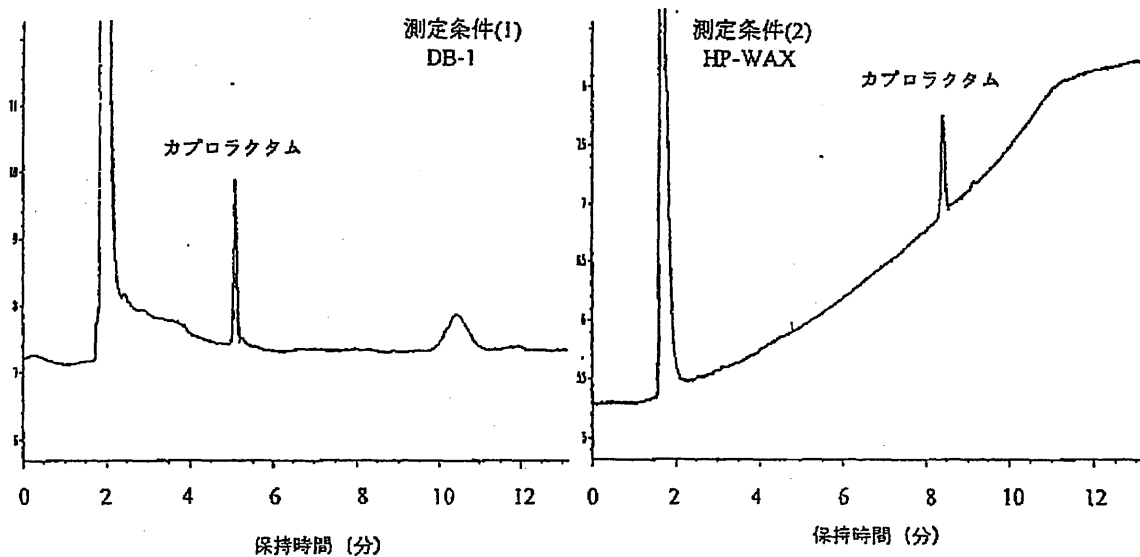


図2 キャピラリカラムによるカプロラクタムのガスクロマトグラム
標準溶液 15 μg/mL, 1 μL

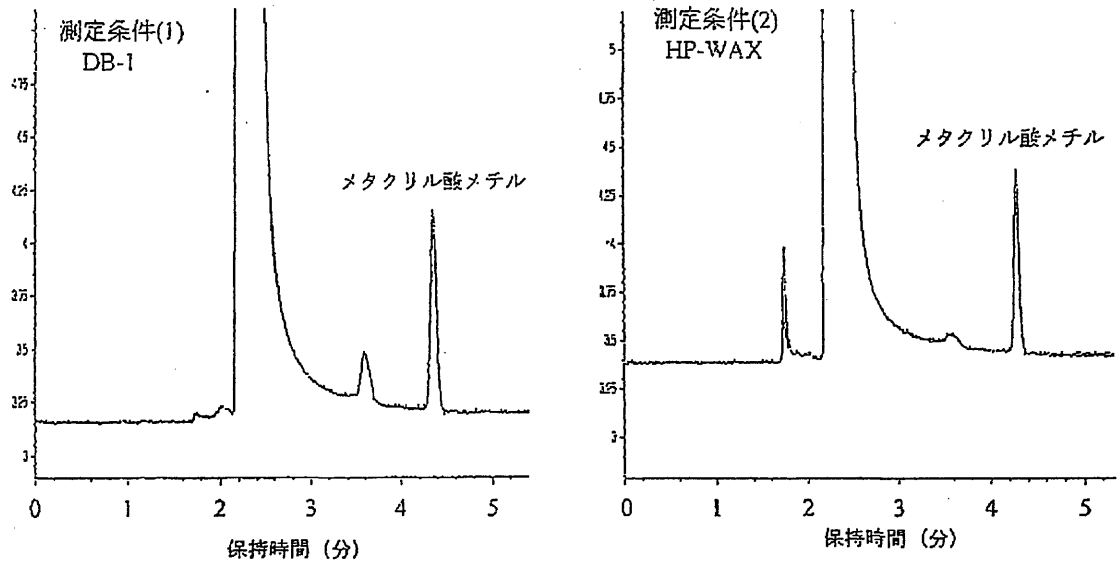


図3 キャピラリカラムによるメタクリル酸メチルのガスクロマトグラム
標準溶液 15 $\mu\text{g/mL}$, 1 μL

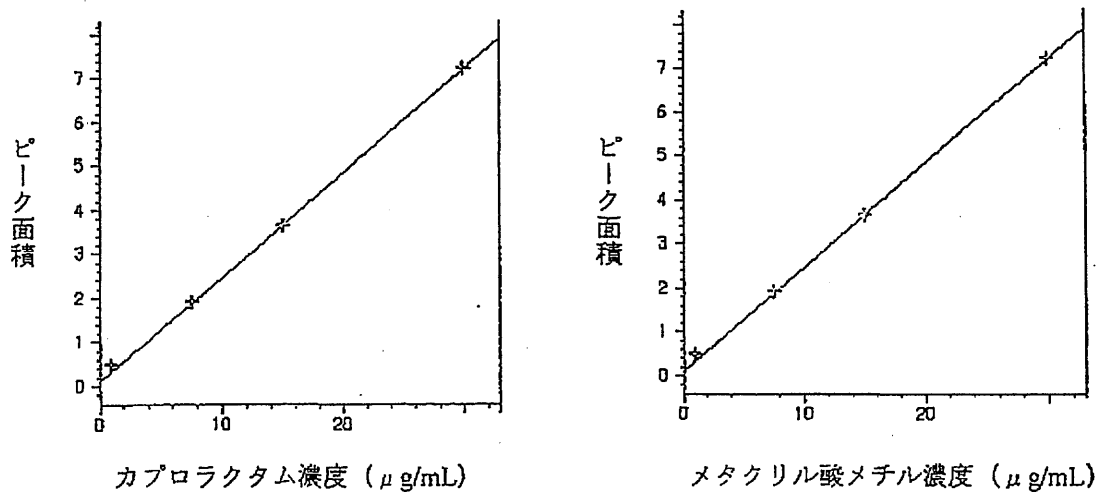


図4 カプロラクタムおよびメタクリル酸メチルの検量線

表1 カプロラクタムおよびメタクリル酸メチルの再現性

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

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

結果メタクリル酸メチルではいずれのカラムでも分析可能であったが、カプロラクタムでは HP-WAX でベースラインの上昇が認められ DB-1 では安定していた。DB-1 を用いることにより同種のカラムで両化合物が測定可能であり、適当であると考えられた。検量線はいずれも原点をとる直線性を示し、再現性も良好であった。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く、試料への適用は問題ないと考えられる。またこのカラムは公定法においてポリカーボネート中アミン類の分析に採用されており、試験研究機関ではすでに保有していることから望ましい。

F. 文献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法・注解
2000、p. 615 (2000) 金原出版

G. 健康危険情報 なし

H. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 大野浩之、鈴木昌子、青山大器、三谷一憲、食品衛生学雑誌、44、332-336 (2003)
- 2) 金子令子、船山恵市、羽石奈穂子、鎌田国広、食品衛生学雑誌、45、29-34 (2004)
- 3) 金子令子、船山恵市、羽石奈穂子、荻野周三、東京都健康安全研究センター年報、55 (2004) 投稿中
- 4) 大野浩之、六鹿元雄、河村葉子、鈴木昌子、青山大器、食品衛生学雑誌 投稿中

2. 学会発表

- 1) 大野浩之、鈴木昌子、青山大器、三谷一憲：日本食品衛生学会第 86 回学術講演会 (2003. 10)
- 2) 大野浩之、六鹿元雄、河村葉子、鈴木昌子、青山大器：日本食品衛生学会第 87 回学術講演会 (2004. 5)

I. 知的財産権の出願・登録状況 なし