

本資料は、Alpha MOS（フランス）にて分析した結果に基づくものです。

## 目的

近年、欧州ではポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチックのリサイクルが進んでいます。しかし、再生プラスチックの汚染は、リサイクル製品の品質や安全に対する脅威となり得ます。リサイクル工場では、汚染リスクを最小限にするために、可能性の高い汚染源の希釈や、ほとんどの汚染物質を排除するための強力な洗浄工程に頼っています。特に、ペレットが食品包装に使用される場合には、FDA 規制などの厳格なルールに従う必要があります。

無臭、または希薄なにおいの内容物にとっては、残留するわずかな異臭も問題となります。製品はパージンポリマーレベルに低臭化する必要があります。FDA<sup>1</sup>は、異臭に影響する残留揮発成分として、再生プラスチック中のクロロホルム、トルエン、ベンゾフェノンおよびサリチル酸メチルなどの管理を推奨しています。また、コーラ、オレンジ、柑橘系飲料などのソフトドリンクに広範に使用されているリモネンのような成分が残ることで、食品の官能的な機能（特に風味）に影響することがあります。再生プラスチックが食品包装に使用されるときに、その汚染は簡単に消費者に感知されてしまうのです。

本アプリケーションノートでは、フラッシュ GC ノーズ HERACLES II を用いた再生プラスチックの主な汚染物質の検出について紹介します。



## 装置：

### フラッシュ GC ノーズ HERACLES II

超高速 GC 技術を基盤としたフラッシュ GC ノーズ HERACLES II（図 1）には、極性の異なる 2 種類のメタルキャピラリーカラムが並行に配置され（本研究では、微極性の MXT-5 と低／中極性の MXT-1701、

長さ 10m、内径 180 $\mu$ m を使用）、各々に水素炎イオン化検出器（FID）が接続されています。同時に 2 つのクロマトグラムが得られるため、保持指標データによる化合物検索の際、より明確な絞り込みが可能となります。

また、ペルチェ式クーラー（0 - 260 $^{\circ}$ C）により温度制御された固相吸着トラップが内蔵されているため、低分子の揮発性化合物の効果的なプレ濃縮を実現し、優れた感度（pg オーダー）を得ることができます。カラムの高速昇温（最大 600 $^{\circ}$ C/min）により、2~3 分程度で測定結果が得られ、分析サイクルもわずか 5~8 分です。



図 1：フラッシュ GC ノーズ HERACLES II

装置本体には、サンプリングや注入の自動化のためにオートサンプラ（HS100）が据え付けられています。操作はソフトウェア AlphaSoft を介して行います。AlphaSoft はクロマトグラフィー機能に加え、サンプルのフィンガープリント分析や比較、定量・定性モデルや品質管理チャートの構築など、データを視覚化するための様々な多変量解析ツールを備えています。

## AroChembase:

### 化合物の予備スクリーニングと官能的特徴付けのための保持指標ライブラリ

本研究では、2 種類のカラムの保持指標に基づいた揮発性化合物の推定を行うために、保持指標 & おいライブラリ AroChemBase を使用しました。ライブラリには、化合物ごとの名称、分子式、CAS 番号、分子量、保持指標といった化学情報に加え、官能記述子や閾値情報、そして関連する文献情報まで含まれています。AroChemBase によって、HERACLES II のクロマトグラムから化合物の予備スクリーニングを行い、官能的特徴の情報を得ることができます。

## サンプルと分析条件

はじめに、保持時間を保持指標へ変換するため、n-アルカン（n-ヘキサンからn-ヘキサデカンまで）の標準混合液を測定しました。次に、再生HDPE樹脂の汚染なしサンプルと汚染物質を添加したサンプルを用意し、HERACLES II を用いて分析しました（表1）。HDPEペレット2gを20mL バイアル内に入れ、そのヘッドスペースを分析しました。校正には、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、1-ビニルシクロヘキセン、トリクロロエチレン、リモネン、サリチル酸メチルベンゾフェノンメタノールに添加した混合物を用いました。

表 1: HDPE ペレット分析の HERACLES 分析条件

パラメータ	値
サンプル量	2 g
ヘッドスペースバイアル	20 ml
加熱温度	100°C
注入量	5 ml
トラップ捕集温度	40°C
トラップ脱着温度	240°C
カラム圧力	80 kPa (0s) 1 kPa/s to 140 kPa
オープン温度	40 (2 s) 3°C/s to 280°C (8 s)
データ取得時間	120 s
注入間隔	7 min

## クロマトグラム

HERACLES II による測定では、HDPE ペレット中の残留汚染物質をわずか 2 分以内に分離することができました（図 2）。

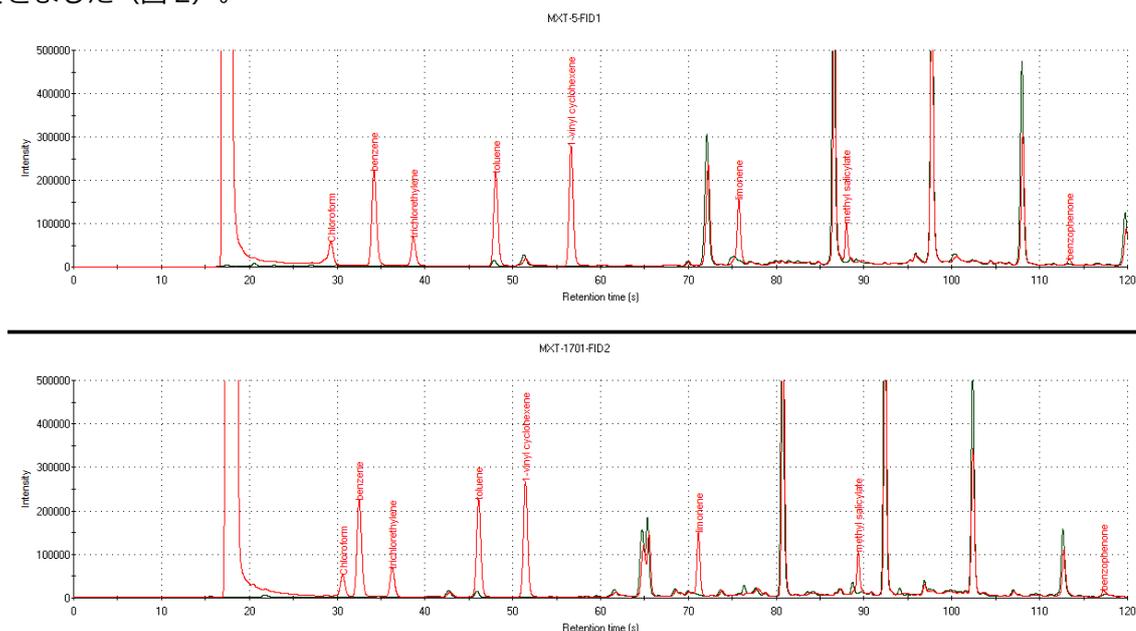


図 2: 残留物質が検出された HDPE ペレットに関するクロマトグラム

## 濃度の定量

HDPE ペレットのリファレンスサンプルに各校正標準液を添加し、検量線を作成しました。ベンゼンおよび1-ビニルシクロヘキセンとともに、良好な直線性を示しました（図 3, 図 4）。

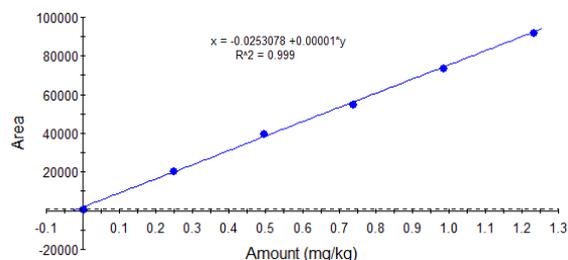


図 3: HDPE ペレット中のベンゼンの検量線（MXT-5 カラム）

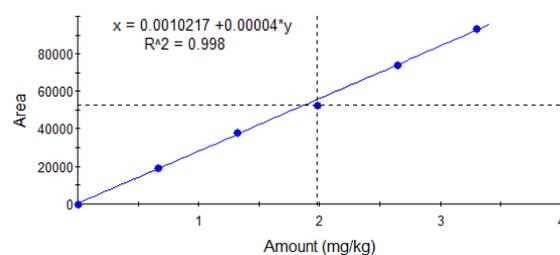


図 4: HDPE ペレット中の 1-ビニルシクロヘキセンの検量線

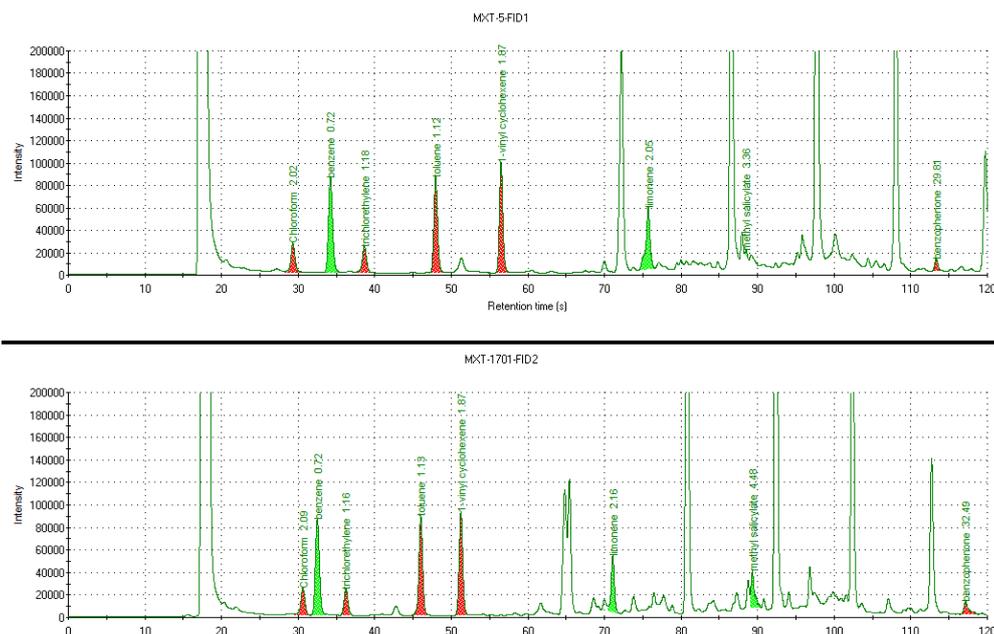


図5: HDPEの揮発性汚染物質の定量 (mg/kg) と規格値に対する合否判定 (緑が合格、赤が不合格)

図5のクロマトグラムでは、未知サンプル中の各汚染物質の定量値を表示しています。緑色に着色されたピークは、この化合物の濃度が規格範囲内であることを示し、赤色で着色されたピークは、このピークの濃度が規格範囲外であることを示しています。HERACLES IIでのヘッドスペース分析によるHDPEペレット中の汚染物質の検出限界は、化合物によって異なり、0.5µg/kgから2mg/kgの範囲です(表2)。

表2. HERACLES IIによるプラスチック中の主な汚染物質の検出限界

化合物	検出限界 (mg/kg)
クロロホルム	0.1
ベンゼン	0.0005
トリクロロエチレン	0.01
トルエン	0.01
1-ビニルシクロヘキセン	0.001
リモネン	0.01
サリチル酸メチル	1
ベンゾフェノン	2

## 化合物の特徴付け

AroChemBaseは、主要なピーク(図6)の保持指標に基づいて、HDPEペレット中の未知化合物を検索することができます。なお物質については、におい閾値に関する情報も得られます。

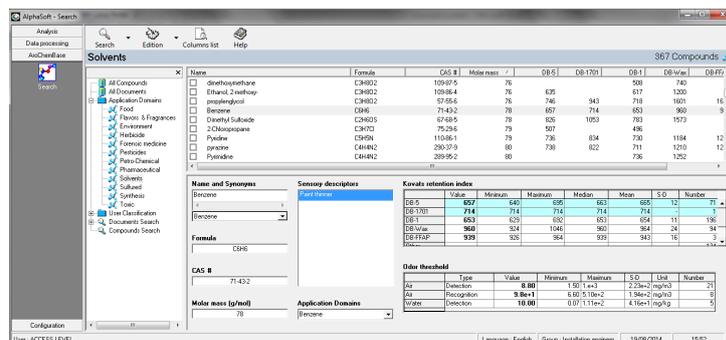


図6: AroChemBaseで検索されたベンゼンの保持指標と臭気閾値データ

## 結論

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II による定量分析は数分で実行できるため、プラスチック廃棄物の受入時に汚染レベルを評価したり、製造プロセスにおいて再生プラスチックペレット中の残留揮発性汚染を制御するために、非常に適した分析ツールであることが示されました。AroChemBase ソフトウェアは、予期せぬ揮発性化合物の性質や臭気閾値に関する情報が得られるため、HERACLES II の分析に合わせて用いることで、さらに迅速な結果の解釈に繋がります。

<sup>1</sup> Guidance for Industry: Use of Recycled Plastics in Food Packaging; Chemistry Considerations. Food and Drug Administration (FDA).

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。 2015年4月