

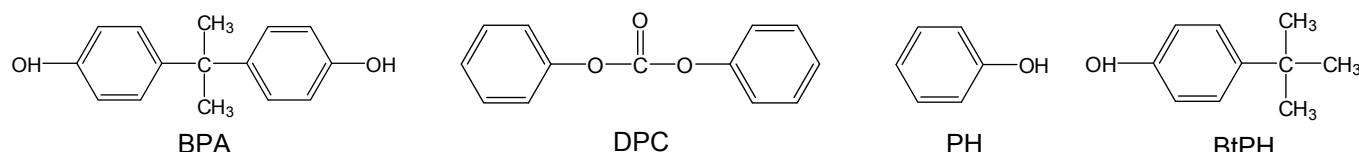


HPLCによるポリカーボネート製容器中の ビスフェノールAおよびジフェニルカーボネートの分析

ポリカーボネート(PC)は、透明な難燃性の熱可塑性プラスチックで、耐熱性、耐酸性、耐衝撃性に優れることから、食器や電子レンジの加熱容器等に使用されています。PCの主原料はビスフェノールA(BPA)およびジフェニルカーボネート(DPC)であり、フェノール(PH)、p-tert-ブチルフェノール(BtPH)は重合調節剤として使用されています。食品衛生法では、これら原料の化学物質が飲食物へ移行することによって起きる健康被害を防止するため、材質中および溶出液中の規格基準を設けています。今回は、食品衛生法「食品、添加物等の規格基準」に基づき、PC製容器の材質試験および溶出試験を行いました。



高速液体クロマトグラフ
Chromaster®



材質試験(標準溶液の測定)

- 標準原液は、BPA、PH、BtPHおよびDPCを各10 mg秤量し、メタノールを加えて全量100 mLに定容する(各100 µg/mL)。
- 標準溶液は、各標準原液1、2、3、4、5 mLを採り、それぞれ20 mLのメスフラスコに入れ、純水を加えて全量20 mLとする(5、10、15、20、25 µg/mL)。

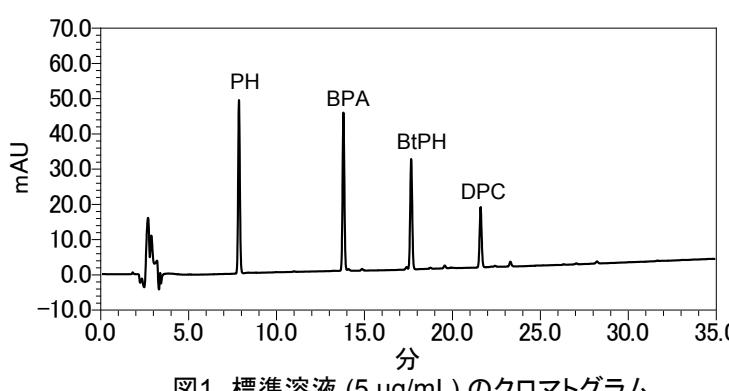


図1 標準溶液 (5 µg/mL) のクロマトグラム

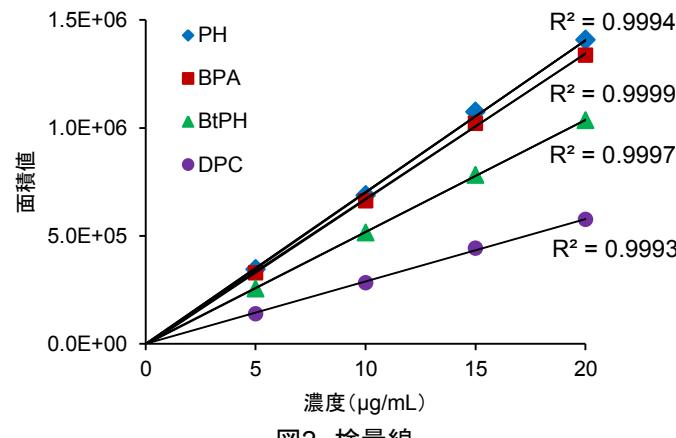


図2 検量線

表1 測定条件

| | |
|-------|--|
| カラム | LaChrom II C18 (5 µm) 4.6 mm I.D. × 250 mm |
| 移動相 | (A) H ₂ O (B) CH ₃ CN (v/v) 30 % B (0 min)→100 % B (35-45 min) →30 % B (45.1-60 min) |
| 流速 | 1.0 mL/min |
| カラム温度 | 40 °C |
| 検出波長 | UV 217 nm (DAD) |
| 注入量 | 20 µL |

表2 標準溶液 (5 µg/mL) の再現性 (n=6)

| 成分名 | PH | BPA | BtPH | DPC |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| 保持時間 (min) | | | | |
| 平均 | 7.917 | 13.859 | 17.714 | 21.662 |
| %RSD | 0.051 | 0.023 | 0.018 | 0.014 |
| 面積値 | | | | |
| 平均 | 342788 | 329071 | 256259 | 140201 |
| %RSD | 0.121 | 0.442 | 0.434 | 0.280 |

✓ BPA、PH、BtPHおよびDPC (5、10、15、20、25 µg/mL)の検量線は、相関係数 (R²) 0.9993以上となり良好な直線性を示しました(図2)。

✓ 表2に5 µg/mLの再現性(n=6)を示します。再現性は各成分共に良好な結果が得られました。

材質試験(試料液の測定)

- ✓ 食品衛生法によるPC製容器の材質試験規格基準は、BPA、PHおよびBtPHの合計量が500 µg/g以下。DPCは500 µg/g以下です。
- ✓ 試料は、未使用品のPC製容器を使用しました。試料の前処理は、食品衛生法の材質試験に準拠した手順(図3)により試料液を抽出しました。
- ✓ 材質中のBPA (PH、BtPHを含む)およびDPCの含量算出式

$$\text{材質中の含量 } (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{試料溶液濃度 } (\mu\text{g/mL}) \times 20 \text{ (mL)}}{\text{試料の重量 } (\text{g})}$$

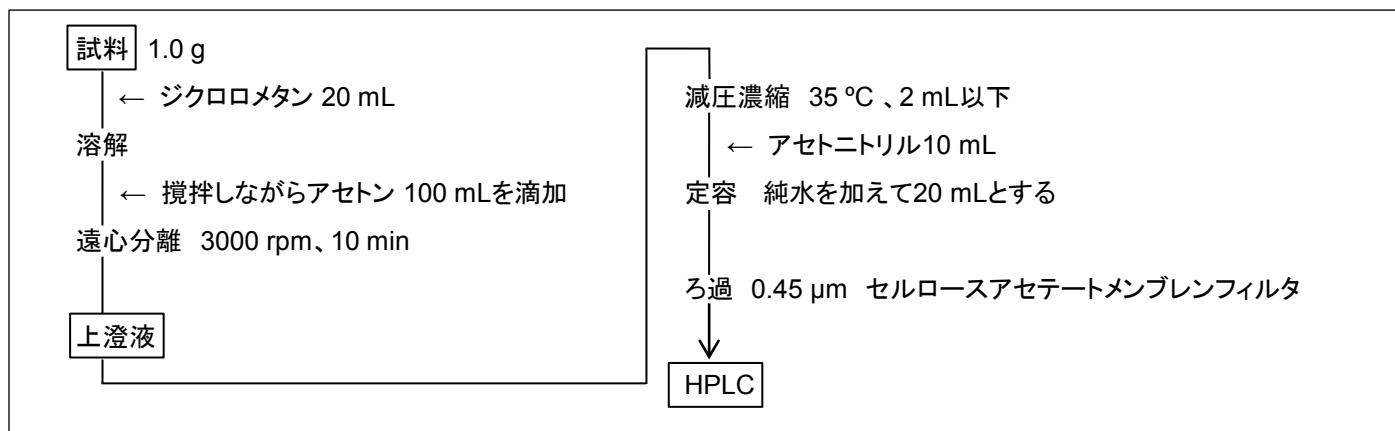


図3 材質試験 前処理方法

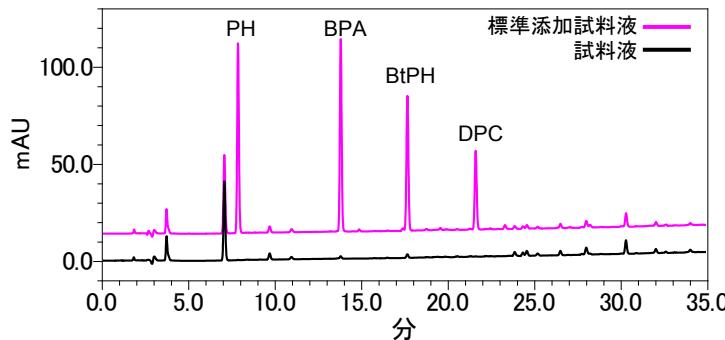


図4 試料液のクロマトグラム

表3 定量結果

| | | 試料液 | | 標準添加試料液(添加濃度10 µg/mL) | | |
|-----------------|------|------------------|--------------|-----------------------|--------------|------------|
| | | 試料液濃度 (µg/mL) | 含量 (µg/g) | 試料液濃度 (µg/mL) | 含量 (µg/g) | 回収率 (%) |
| 試料 (1.151 g) | PH | n.d. | n.d. | 9.958 | 173.032 | 99.6 |
| | BPA | 0.167 | 2.902 | 10.521 | 182.820 | 103.5 |
| | BtPH | 0.285 | 4.952 | 10.638 | 184.840 | 103.5 |
| | DPC | n.d. | n.d. | 10.375 | 180.275 | 103.8 |

- ✓ PC製容器の材質試験の結果、BPA(PH、BtPHを含む)は規格基準以下であり、DPCは検出されませんでした(図4、表3)。
- ✓ BPA、PH、BtPHおよびDPCを各10 µg/mLになるよう添加し回収率を求めたところ、99.6～103.8 %となり良好な結果が得られました(図4、表3)。



溶出試験(標準溶液の測定)

- ✓ 標準溶液は、材質試験用標準溶液 (5, 10, 15, 20, 25 µg/mL) を2 mLずつ採り、それぞれ20 mLのメスフラスコに入れ、純水を加えて全量20 mLとする (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 µg/mL)。
- ✓ 溶出試験の対象成分はBPA(PH、BtPHを含む)です。DPCは参考データとして記載しました。

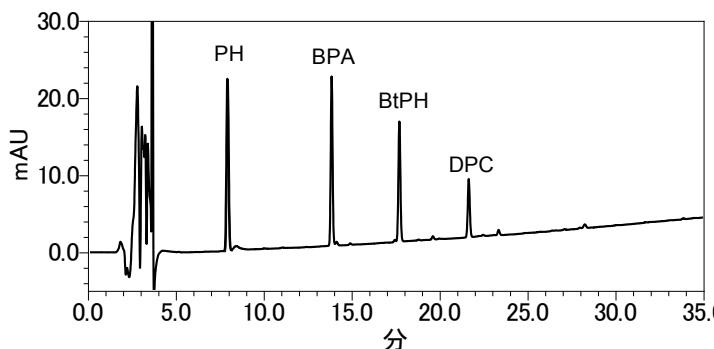


図5 標準溶液 (0.5 µg/mL) のクロマトグラム

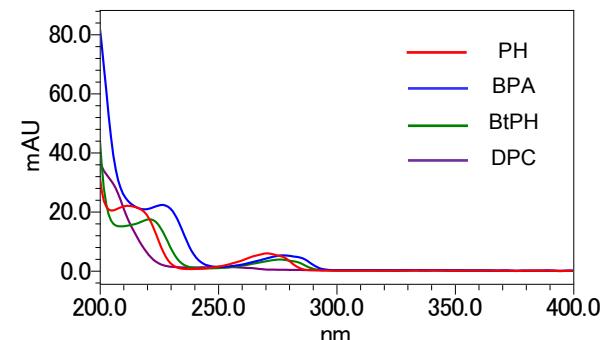


図6 標準溶液 (0.5 µg/mL) の吸収スペクトル

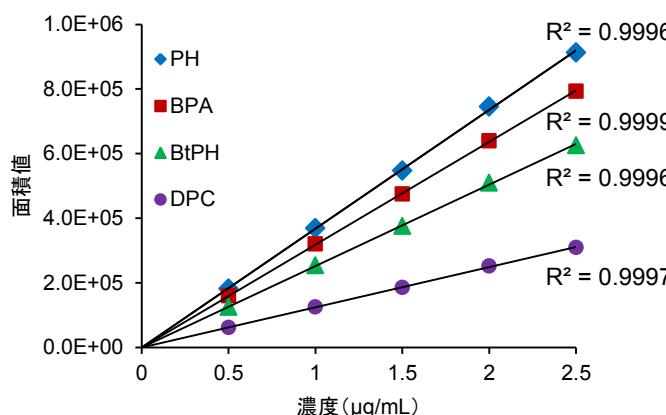


図7 検量線

表4 標準溶液 (0.5 µg/mL) の再現性 (n=6)

| 成分名 | PH | BPA | BtPH | DPC |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 保持時間(min) | | | | |
| 平均 | 7.952 | 13.886 | 17.736 | 21.682 |
| %RSD | 0.026 | 0.015 | 0.009 | 0.009 |
| 面積値 | | | | |
| 平均 | 183755 | 161721 | 126865 | 62220 |
| %RSD | 0.342 | 0.421 | 0.379 | 0.255 |

表5 測定条件

| | |
|-------|--|
| カラム | LaChrom II C18 (5 µm) 4.6 mm I.D. × 250 mm |
| 移動相 | (A) H ₂ O (B) CH ₃ CN (v/v) 30 % B(0 min) → 100 % B(35-45 min) → 30 % B(45.1-60 min) |
| 流速 | 1.0 mL/min |
| カラム温度 | 40 °C |
| 検出波長 | UV 217 nm (DAD) |
| 注入量 | 100 µL (サンプルループ200 µL使用) |

- ✓ 図6に標準溶液 (0.5 µg/mL) の吸収スペクトルを示します。ダイオードアレイ検出器を使用することで各成分の吸収スペクトルも確認できます。
- ✓ 各成分 (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 µg/mL) の検量線は、相関係数 (R²) 0.9996以上となり良好な直線性を示しました(図7)。
- ✓ 表4に0.5 µg/mLの再現性 (n=6) を示します。各成分共に良好な結果が得られました。



溶出試験(試料液の測定)

- ✓ 食品衛生法によるPC製容器の溶出試験規格基準は、BPA、PHおよびBtPHの合計量が2.5 µg/mL以下です。
 - ✓ 溶出試験は「油脂及び脂肪性食品に用いる器具または容器包装の場合」について確認しました。試料は未使用品のPC製容器を使用しました。試料の前処理は、食品衛生法の溶出試験に準拠した手順に、ヘプタンをアセトニトリルに転溶後、濃縮操作¹⁾を追加しました(図8)。
- 1)衛生試験法・注解, 2010 日本薬学会編, p622.

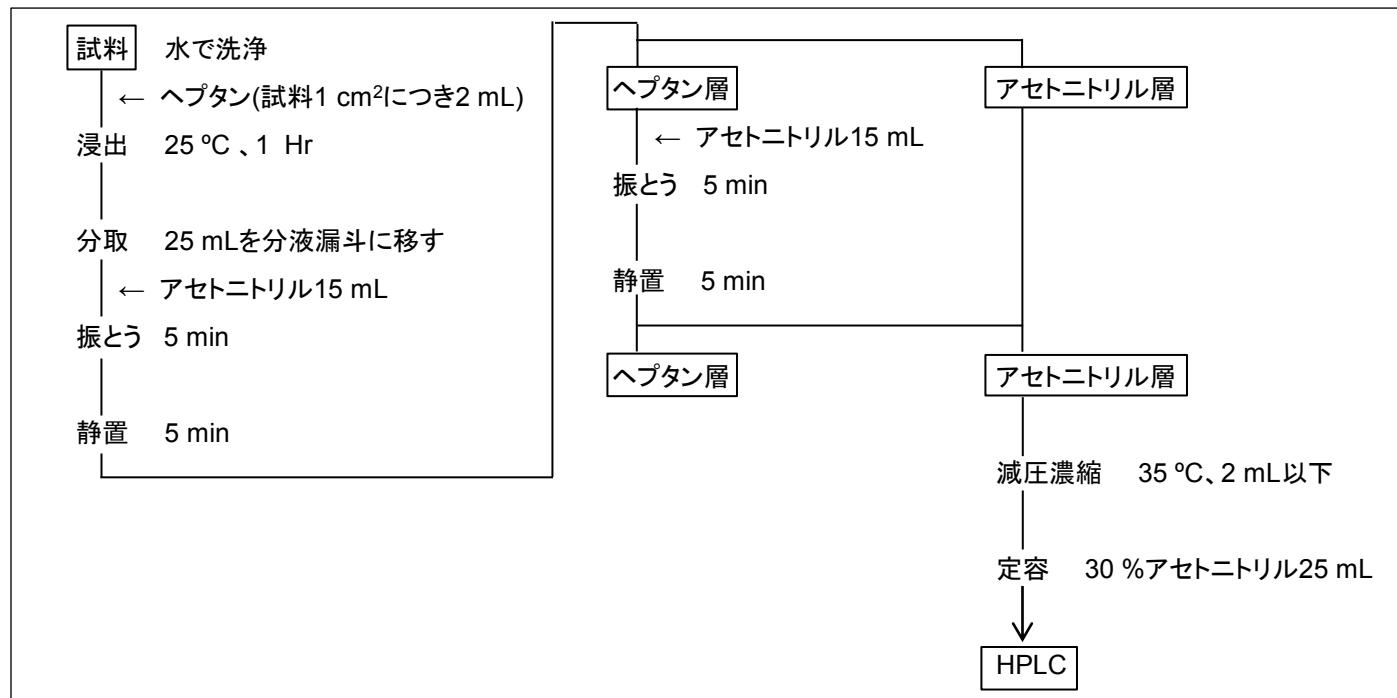


図8 溶出試験 前処理方法

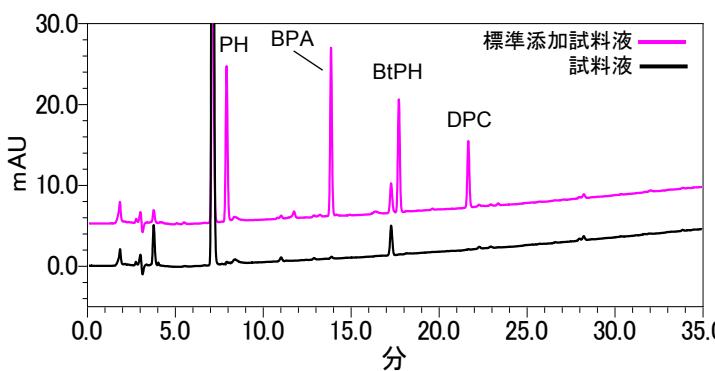


図9 試料液のクロマトグラム

表6 定量結果

| 試料 | 試料液 | 標準添加試料液 (添加濃度0.5 µg/mL) | |
|------|------|----------------------------|------------------|
| | | 試料液濃度 (µg/mL) | 試料液濃度 (µg/mL) |
| PH | n.d. | 0.477 | 95.5 |
| BPA | n.d. | 0.500 | 100.0 |
| BtPH | n.d. | 0.484 | 96.8 |
| DPC | n.d. | 0.505 | 101.0 |

✓ PC製容器の溶出試験結果、BPA(PH、BtPHを含む)は検出されませんでした(図9、表6)。

✓ BPA、PHおよびBtPHを各0.5 µg/mLになるよう添加し回収率を求めたところ、95.5~100 %となり良好な結果が得られました(図9、表6)。

<主な装置構成>

Chromaster 5160 ポンプ、5260 オートサンプラー、5310 カラムオーブン、5430 ダイオードアレイ検出器(DAD)

注意: 本資料に掲載のデータは測定例を示すもので、性能を保証するものではありません。