

高速液体クロマトグラフィーによるポリカーボネート中の残存 モノマー及び重合調節剤の同時分析

誌名	食品衛生学雑誌
ISSN	00156426
巻/号	355
掲載ページ	p. 510-516
発行年月	1994年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



高速液体クロマトグラフィーによるポリカーボネート中の 残存モノマー及び重合調節剤の同時分析

(平成6年5月20日受理)

杉田たき子*¹ 河村葉子*¹ 山田 隆*¹

Determination of Residual Monomers and Polymerization Regulators in Polycarbonate by High Performance Liquid Chromatography

Takiko SUGITA, Yoko KAWAMURA and Takashi YAMADA

(National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga,
Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan)

A method was developed for the determination of residual monomers, bisphenol A (BPA) and diphenylcarbonate, and polymerization regulators, phenol, 4-*tert*-butylphenol and 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol in polycarbonate (PC) by high performance liquid chromatography using a reversed-phase column and an ultraviolet (UV) detector.

PC resin was dissolved in dichloromethane and polymers were precipitated with acetone. The clear upper layer was taken and evaporated. The concentrate was dissolved in acetonitrile and water was added to precipitate oligomers. Monomers and polymerization regulators were separated by a linear gradient method using an acetonitrile-water mixture as a mobile phase. The monomers and polymerization regulators were detected by absorbance measurement at 217 nm. The detection limit for each compound was 2 ppm in PC resin or products. The recoveries of the five compounds were more than 90%.

The proposed method was applied to the analysis of three kinds of commercial products, three types of polymer pellets and one type of polymer sheet. BPA and 4-*tert*-butylphenol were observed in all samples, and phenol was detected in only one sample. The residual amounts of BPA, phenol and 4-*tert*-butylphenol in the teacup were 116 ppm, 19 ppm and 36 ppm, respectively. BPA in the teacup migrated into 20% ethanol (60°C for 30 min) to a concentration of 0.005 ppm.

(Received May 20, 1994)

Key words: ポリカーボネート polycarbonate; 残存モノマー residual monomer; 重合調節剤 polymerization regulator; ビスフェノール A bisphenol A; ジフェニールカーボネート diphenylcarbonate; フェノール phenol; 4-*tert*-ブチルフェノール 4-*tert*-butylphenol; 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol; 高速液体クロマトグラフィー high performance liquid chromatography

はじめに

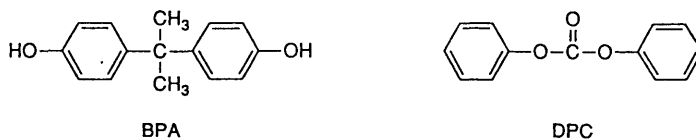
ポリカーボネート(PC)はビスフェノールA(4,4'-イソプロピリデンジフェノール, BPA)とジフェニールカーボネート(DPC)又は塩化カルボニルとの縮合ポリマーである。透明性に優れ、耐衝撃性、耐熱性が良く、熱湯使用にも耐えることから、哺乳瓶やコーヒードリッパーなどの器具として使用されているほか、熱い状態で充てん

される食品の容器や包装材としても用いられている。食品への用途は10%未満にすぎないが、近年生産量が著しく増加している樹脂である。PCはオープンや電子レンジによる加熱が可能なることから、今後加熱食品用容器としての使用が増加し、更に機械的強度や透明性にも優れるため、清涼飲料水などへの用途の拡大も考えられる。

PCの製造方法には溶剤法と溶融法がある¹⁾。溶剤法はBPAのアルカリ水溶液と有機溶剤との懸濁液に、塩化

*¹ 国立衛生試験所: 〒158 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

Monomers



Polymerization regulators

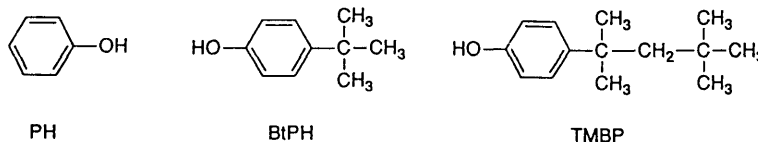


Fig. 1. Chemical structures of monomers, BPA and DPC, and polymerization regulators, PH, BtPH and TMBP

BPA: bisphenol A; DPC: diphenylcarbonate; PH: phenol; BtPH: 4-*tert*-butylphenol; TMBP: 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol

カルボニルを吹き込んで重合させる。この方法ではポリマー製造用添加剤として重合調節剤を用い、低分子から高分子までの様々な種類のポリマーを製造している。重合調節剤としてはフェノール (PH), 4-*tert*-ブチルフェノール (BtPH) 及び 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル) フェノール (TMBP) の使用が認められている²⁾。溶融法は DPC に BPA を混合し、溶剤を使用することなく加熱溶融し、高温減圧下で縮合させる。この方法は、現在外国の一部のメーカーで採用されているが、溶剤を使用しないという利点が見直されている。また、BPA は PC の他、エポキシ樹脂^{1), 3), 4)} やポリサルホン⁴⁾ の原料としても知られている。

PC に残存する可能性がある BPA, DPC 及び重合調節剤の分析法を設定し、残存量や溶出量の実態を把握することや過剰の残存を規制することは食品衛生上重要である。BPA の分析例としてはペーパークロマトグラフィー⁶⁾、ガスクロマトグラフィー^{7)~10)}、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)^{11)~15)} 及び HPLC 質量分析法¹⁶⁾ などが報告されているが、大部分は BPA 単独の分析法であり、PC 製品の材質からの分析は報告されていない。また、DPC の分析に関する報告は非常に少ない^{16), 17)}。そこで今回、PC に残存する可能性がある化合物のうち、モノマーとして BPA と DPC の 2 種類、重合調節剤として PH, BtPH 及び TMBP の 3 種類、合計 5 種類の化学物質 (Fig. 1) について、グラジエント溶出 HPLC による同時分析法を開発し、材質からの抽出及びクリーンアップ法を検討するとともに、溶出試験についても検討を行った。

実験方法

1. 試料

PC 製哺乳瓶、乳児用マグカップは都内で市販品を購入した。また、湯呑み茶碗、未成形のポリマーペレット

3 種類及びポリマーシートはポリオレフィン等衛生協議会ポリカーボネート樹脂部会より提供された。

2. 試薬

BPA, BtPH: 東京化成工業(株)製、一級

DPC: 和光純薬工業(株)製、一級

PH: 和光純薬工業(株)製、試薬特級

TMBP: 東京化成工業(株)製

アセトニトリル及びジクロロメタン: 和光純薬工業(株)製、液体クロマトグラフ用

メタノール及びアセトン: 和光純薬工業(株)製、試薬特級

標準混合溶液: PH, BPA, BtPH, DPC 及び TMBP はそれぞれメタノールを用いて溶解し、1,000 ppm (w/v) 濃度の標準原液とした。これらの標準原液を適宜混合し、更に水-アセトニトリル混液 (7:3) で希釈し、各種濃度の標準混合溶液を調製した。

3. 器具及び装置

高速液体クロマトグラフ: (株)島津製作所製 LC-6A 型ポンプに同社製 SPD-6AV 紫外可視分光検出器と SCL-6B システムコントローラーを接続した。

データ処理装置: (株)島津製作所製クロマトバック C-R6A

遠心分離機: (株)コクサン製 H-103RS 型

マグネチックスターラー: (株)いすゞ製作所製 Hottling stirrer

メンブランフィルター: Columngard-LCR₁₃, 直径 13 mm, 孔径 0.5 μm, 日本ミリポア工業(株)

4. HPLC 条件

カラム: TSKgel ODS-80Ts (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm, 東ソー(株)製), カラム温度: 40°, 検出波長: 217 nm, 流速: 1.0 ml/min, 注入量: 材質試験溶液は 20 μl, 溶出試験溶液は 100 μl とした。

Table 1. Effects of the Addition of Methanol for the Precipitation of Polymers on the Recoveries of Monomers and Polymerization Regulators from Polycarbonate Resin and Products

Sample	Recovery (%)				
	PH	BPA	BtPH	DPC	TMBP
Polymer pellet A	86	94	86	83	90
	83	98	87	80	88
Polymer pellet B	76	100	91	79	95
	67	95	81	93	99
Polymer pellet C	76	96	86	91	99
	75	96	87	93	102
Polymer sheet	73	99	85	91	93
Feeding bottle	57	95	82	90	100
Mug	86	96	91	84	98
Teacup	79	97	88	89	91

A mix standard solution containing 200 μg each compound was spiked into a solution of 1.0 g polycarbonate in 20 ml dichloromethane.

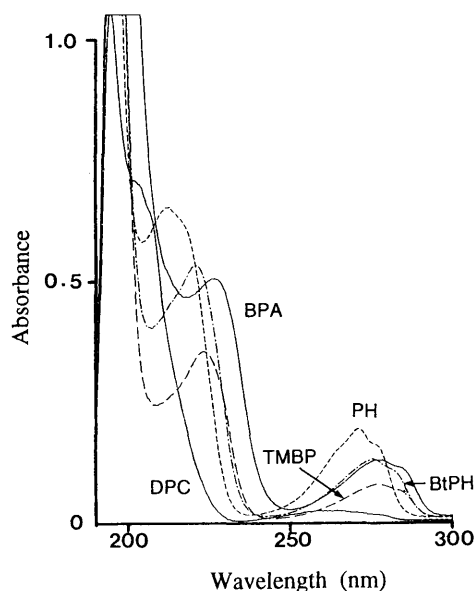


Fig. 2. Absorption spectra of BPA, DPC, PH, BtPH and TMBP
20 ppm each in CH_3CN -water (3:7)

移動相: A液 水, B液 アセトニトリル, B液を30% から 100% まで 35 分間リニアグラジェントを行い, そのまま 10 分間保持した. ただし, 溶出試験溶液の場合は移動相の B液 100% で 10 分間保持の操作を省略した.

5. 試験溶液の調製

5.1 材質試験溶液の調製

試料 1.0 g を正確に量り, ジクロロメタン 20 ml に溶解した. スターラーでかく拌しながらアセトン 100 ml をゆっくり滴下し, 高分子化合物を析出沈殿させた. 遠

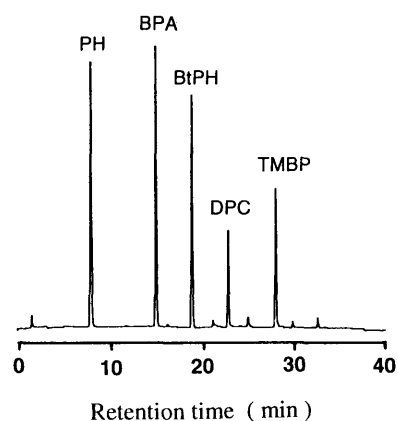


Fig. 3. High performance liquid chromatogram of BPA, DPC, PH, BtPH and TMBP (10 ppm each)

心分離 (3,000 rpm, 10 分間) 後, 上澄液を 35° で約 2 ml まで減圧濃縮し, アセトニトリル 10 ml を加えた. 更に水を加えて 20 ml として, 適量 (1~2 ml) をメンブランフィルターでろ過し, 材質試験溶液とした.

5.2 溶出試験溶液の調製

食品衛生法「器具及び容器包装の規格基準」の溶出試験における試験溶液の調製法¹⁹⁾に準じて, 試料の表面積 1 cm^2 当たり 2 ml の水, 4% 酢酸及び 20% エタノールを用い, 60° で 30 分間, 又は *n*-ヘプタンを用い, 室温 (25°) で 1 時間放置し, 溶出溶液を得た. 水, 4% 酢酸及び 20% エタノールを用いた溶出溶液はそのまま溶出試験溶液とし, その 100 μl を注入した. *n*-ヘプタンを用いた溶出溶液はその 25 ml を分液漏斗に取り, アセトニトリル 10 ml ずつで 2 回抽出し, アセトニトリル層を合わせた後, 更にアセトニトリルを加えて全量を 25 ml と

Table 2. Effects of the Addition of Acetone for the Precipitation of Polymers on the Recoveries of Monomers and Polymerization Regulators from Polycarbonate Resin and Products

Sample	Recovery (%)				
	PH	BPA	BtPH	DPC	TMBP
Polymer pellet B	92	96	93	101	99
	96	94	98	89	100
Feeding bottle	96	102	99	90	97
Teacup	94	99	97	93	93

A mix standard solution containing 200 μ g each compound was spiked into a solution of 1.0 g polycarbonate in 20 ml dichloromethane.

し、溶出試験溶液とした。

実験結果及び考察

1. 測定法の検討

1.1 HPLC 条件の検討

BPA の HPLC による分析では、移動相としてアセトニトリル-水混液^{11), 13)~15)} やメタノール-水混液*² などが用いられ、検出波長は 230 nm*² あるいは 270~280 nm^{11), 13), 14)} が用いられている。BPA, PH, BtPH 及び TMBP の極大吸収波長は 275 nm 付近と 220~230 nm にみられたが、DPC は顕著な吸収極大はなく (Fig. 2), これら 5 種類を高感度で同時分析するために、検出波長を 217 nm に設定した。移動相はアセトニトリル-水混液のリニアグラジェントを検討したところ、初期濃度 30% のアセトニトリルが 35 分間で 100% に達する条件で、5 種類の化合物を相互分離することができた。

Fig. 3 に標準混合溶液のクロマトグラフを示す。

1.2 検量線の作成

各種濃度の標準混合溶液 20 μ l 及び 100 μ l を注入して得られたクロマトグラフのピーク面積を求め、絶対検量線法により検量線を作成したところ、BPA, PH 及び BtPH は 0.5 ng から、また DPC, TMBP は 1 ng から 1,000 ng の範囲で直線性を示した。

2. 材質試験

2.1 材質試験溶液の調製法の検討

細切した試料をジクロロメタンに溶解し、この溶液から高分子化合物を除去する方法を検討した。スチレン樹脂では、メタノール^{20)~22)}、エタノール²³⁾ あるいはイソオクタン²⁴⁾ を添加し、高分子化合物を沈殿させる方法が報告されている。そこでメタノールによる沈殿法を検討したところ、沈殿物の形状は試料によって異なり、海綿状あるいは水飴状となった。水飴状となった場合にはマグネチックスターラーによるスムーズなく拌ができなかった。このように試料によって沈殿状態に差が認められたことから、すべての試料について添加回収実験を試み

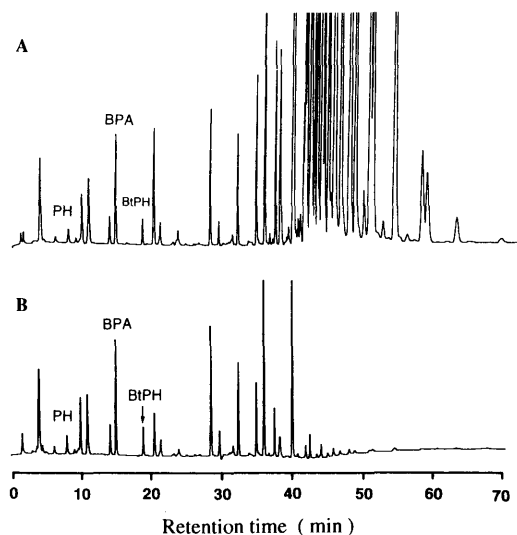


Fig. 4. High performance liquid chromatograms of the extracts obtained by a material test of a polycarbonate teacup

A: concentrate (ca. 2 ml) was made up to 20 ml with acetonitrile.

B: concentrate (ca. 2 ml) was dissolved with 10 ml acetonitrile and water was added to made 20 ml for removing oligomers.

た。その結果、BPA の回収率は 94~100% と良好であったが、PH は試料による変動がみられた (Table 1)。これは沈殿物の状態と関係がみられた。すなわち海綿状となるポリマーペレット A 及びマグカップの回収率は 83~86% であるが、水飴状となる哺乳瓶では 57% に低下した。特に、哺乳瓶の場合、沈殿物の粘性が最も高く、水飴状となった沈殿物はフラスコの底に付着し、スターラーが回転しなかった。このようにメタノールを用いた場合、沈殿物の形状によってはかく拌が困難となり、更に PH の回収率の低下を認めた。そこで、次にメタノールの代わりにアセトンを用いて検討したところ、いずれの試料でも沈殿物は海綿状あるいは粉末状となり、かく

*: 桃園裕子, 石橋正博: 第 30 回全国衛生化学技術協議会講演集 p. 72 (1993).

Table 3. Contents of Residual Monomers and Polymerization Regulators in Polycarbonate Resins and Products

Sample	Concentration (ppm)				
	PH	BPA	BtPH	DPC	TMBP
Polymer pellet A	ND	21	24	ND	ND
Polymer pellet B	ND	5	7	ND	ND
Polymer pellet C	ND	10	21	ND	ND
Polymer sheet	ND	20	6	ND	ND
Feeding bottle	ND	6	9	ND	ND
Mug	ND	5	8	ND	ND
Teacup	19	116	36	ND	ND

ND: < 2 ppm

Table 4. Recoveries of Monomers and Polymerization Regulators from a Food-Simulant (*n*-Heptane)

Compound	Spiked (μg)	Recovery (%)
PH	25	99 \pm 1
BPA	25	100 \pm 3
BtPH	25	100 \pm 1
DPC	25	96 \pm 11
TMBP	25	99 \pm 2

These compounds in 25 ml *n*-heptane was extracted two times with each 10 ml acetonitrile and the extract solution was made up to 25 ml with acetonitrile.

Results are mean \pm S.D. of triplicate determinations.

拌が容易であった。メタノールによる方法で回収率の低かった試料について、アセトンを用いて添加回収実験を行ったところ、PHの回収率は92~96%と向上し、試料による差も認められなかった。また、5種類の化合物でいずれも90%以上の良好な回収率が得られた (Table 2)。また、本法によるこれら5種類の化合物の定量下限は材質中濃度として2 ppmであった。

高分子化合物を析出させた後、遠心分離を行い、その上澄液を約2 mlに濃縮後、アセトニトリルで溶解して20 mlとし、高速液体クロマトグラフに注入したところ、保持時間40~60分に多数のピークが検出された (Fig. 4A)。これらのピークはオリゴマー^{11, 16)}と考えられ、これらによる測定妨害やカラムへの吸着を防ぐため、濃縮液をアセトニトリル10 mlで溶解した後、更に水を加えて20 mlとし、オリゴマーを析出させ、メンブランフィルターにより除去する操作を加えた。これにより上記保持時間にみられたピークの大部分を除去することができた (Fig. 4B)。

2.2 材質中モノマー及び重合調節剤の残存量の測定

PCのポリマーペレット3種類、ポリマーシート、哺乳瓶、乳児用マグカップ及び湯呑み茶碗の材質中モノマー及び重合調節剤の残存量を測定した結果をTable 3に示した。BPAとBtPHはすべての試料から検出されたが、DPC及びTMBPはいずれも認められなかった。また、1試料からPHの残存が認められた。材質中残存量が最も多かった試料は湯呑み茶碗でBPAが116 ppm、PHとBtPHはそれぞれ19 ppm、36 ppmであった。他の6試料ではBPAが5~21 ppm、BtPHは6~24 ppmであった。BPAは溶剤法で製造される食品用PCの主原料であり、BtPHは重合調節剤として最も多く使用されているために両物質の検出率が高くなったものと考えられる。

3. 溶出試験溶液の調製法の検討

溶出試験における溶出溶媒の一つである20% エタノール (100 ml) に標準混合溶液 (各100 μg) を添加し、40°で約3 mlまで減圧濃縮した。濃縮液にアセトニトリルを加えて全量を10 mlとし、高速液体クロマトグラフに注入したところBPAは100%が回収されたものの、PHの回収率は6%、BtPH、DPC及びTMBPはいずれも回収されず、濃縮操作は不適当と考えられた。そこで、水、4% 酢酸及び20% エタノールの溶出溶液については直接高速液体クロマトグラフに注入することとした。注入量を100 μl とすると定量下限はBPA、PH及びBtPHで0.005 ppm、DPC及びTMBPでは0.01 ppmであった。一方、*n*-ヘプタン溶出溶液の場合は直接注入が不可能なためアセトニトリルに転溶する方法を検討した。*n*-ヘプタン (25 ml) に標準混合溶液 (各25 μg) を添加し、アセトニトリルで抽出したときの回収率は96~100%と良好な結果であった (Table 4)。そこで*n*-ヘプタン溶出溶液についてはアセトニトリルに転溶後、HPLCにより測定することとした。

PC中のモノマー及び重合調節剤の残存量が多かった湯呑み茶碗 (容量220 ml, 内表面積140 cm², 重量45

Table 5. Migration of Monomers and Polymerization Regulators from Polycarbonate Products into Food-Simulants

Sample	Food-simulant	Concentration (ppm)				
		PH	BPA	BtPH	DPC	TMBP
Teacup	Water	ND* ¹	ND* ¹	ND* ¹	ND* ²	ND* ²
	Acetic acid, 4%	ND	ND	ND	ND	ND
	Ethanol, 20%	ND	0.005	ND	ND	ND
	<i>n</i> -Heptane	ND	ND	ND	ND	ND
Polymer sheet	Water	ND	ND	ND	ND	ND
	Acetic acid, 4%	ND	ND	ND	ND	ND
	Ethanol, 20%	ND	ND	ND	ND	ND
	<i>n</i> -Heptane	ND	ND	ND	ND	ND

*¹:ND<0.005 ppm in food-simulants*²:ND<0.01 ppm in food-simulants

g)とポリマーシート(表面積25 cm²)を用いて、60°30分間の溶出試験を行ったところ、湯呑み茶碗から20%エタノールに0.005 ppm (1.1 μg)のBPAが溶出した(Table 5)。これは湯呑み茶碗中の残存量(5,220 μg)の5,000分の1に相当する。また、水、4%酢酸及び*n*-ヘプタンへの溶出は認められなかった。

まとめ

1) PCのモノマー2種類(BPA, DPC)及び重合調節剤3種類(PH, BtPH, TMBP)のグラジエント溶出HPLCによる同時分析法を検討した。

2) 材質試験は、試料をジクロロメタンに溶解後、アセトンを用いてポリマーを沈殿させた。上澄液を濃縮し、アセトニトリルに溶解後更に水を加えてクリーンアップした。添加回収実験では5種類の化合物ともに90%以上の回収率が得られた。

3) BPAとBtPHはすべての試料から検出されたが、DPC及びTMBPは検出されず、PHは1試料から検出された。材質中残存量が多かったのは湯呑み茶碗でBPA 116 ppm、PHとBtPHはそれぞれ19 ppm、36 ppmであった。

4) 水、4%酢酸及び20%エタノールを用いた溶出試験では溶出溶液を直接注入する方法を採用し、*n*-ヘプタンの場合はアセトニトリルに転溶後注入することとした。

5) 材質中残存量が多かった湯呑み茶碗では、20%エタノールにBPAが0.005 ppm溶出した。

本報告の要旨は、(社)日本食品衛生学会第67回学術講演会において発表した。

謝 辞

本研究に当たり、試料の提供及びご助言を頂きましたポリオレフィン等衛生協議会ポリカーボネート技術部会に深謝いたします。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局食品化学課編: "食品用プラスチック衛生学" p. 242 (1980) 講談社。
- 2) ポリオレフィン等衛生協議会編: "合成樹脂製食用容器包装等に関する自主規制基準第3版" p. 209 (1988)。
- 3) 厚生省環境衛生局食品化学課編: "食品用プラスチック衛生学" p. 291 (1980) 講談社。
- 4) 化学工業日報社: "11691の化学商品" p. 603 (1991)。
- 5) Losada, P. P., Mahia, P. L., Oderiz, L. V., Lozano, S. L., Gandara, J. S.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 925~928 (1991)。
- 6) Challa, G., Hermans, P. H.: Anal. Chem. **32**, 778~779 (1960)。
- 7) Gill, H. H.: *ibid.* **36**, 1,201~1,203 (1964)。
- 8) Brydia, L. E.: *ibid.* **40**, 2,212~2,215 (1968)。
- 9) 富永幸之: 分析化学 **12**, 137~143 (1963)。
- 10) Davis, A., Golden, J. H.: J. Chromatogr. **26**, 254~255 (1967)。
- 11) Larroque, M., Vian, L., Blaise, A.: *ibid.* **407**, 384~388. (1987)。
- 12) Peltonen, K., Pukkila, J.: *ibid.* **439**, 375~380 (1988)。
- 13) Larroque, M., Vian, L., Blaise, A., Brun, S.: *ibid.* **445**, 107~117 (1988)。
- 14) Losada, P. P., Abuin, S. P., Oderiz, L. V., Lozano, J. S., Gandara, J. S.: *ibid.*, **585**, 75~81 (1991)。
- 15) Ishiwata, H., Martin, R. E., Sugita, T., Yoshihira, K.: J. Food Hyg. Soc. Japan **31**, 303~313 (1990)。
- 16) Gandara, J. S., Losada, P. P., Mahia, P. L., Lozano, J. S., Abuin, S. P.: J. Chromatogr. Sci. **30**, 11~16 (1992)。
- 17) Sotnikov, E. E., Lanskova, T. G., Bogunencko, N. I.: Plast. Massy **1**, 53~54(1988), [Chem. Abstr., **108**, 132591b (1988)]。
- 18) Sotnikov, E. E.: Plast. Massy **2**, 79~81 (1990), [Chem. Abstr., **112**, 223002j (1990)]。
- 19) 厚生省生活衛生局監修: "食品衛生小六法" p. 1,035

- (1994) 新日本法規出版.
- 20) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解 1990”, p. 805~806
(1990) 金原出版.
- 21) 日高公雄: 食衛誌, **22**, 536~538 (1981).
- 22) Varner, S. L., Breder, C. V.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **64**, 647~652 (1981).
- 23) 丹 茂, 岡田太郎: 食衛誌, **23**, 33~38 (1982).
- 24) Linssen, J. P. H., Janssens, J. L. G. M., Reitsma, J. C. E.,
Rozen, J. P.: Food Addit. Contam. **8**, 1~7 (1991).