

# 食品容器及び包装材料から発生する臭気成分 及び化学品製造物から発生するガス分析

日本分析工業株式会社

内野 滋己

高橋 進一

試料から発生する揮発性成分をパージガスで追い出し、適当な吸着剤にトラップする（パージアンドトラップ：P&T）ヘッドスペース法は、試料より発生する揮発性成分を強制的に追い出すため、分子量の大小を問わず、微量揮発性成分の分析に適した方法である。

JHS - 100 型（日本分析工業製）も、P&T - ヘッドスペースサンプラーで、様々な形態の使用の分析を可能にするために、下記の 8 種類の付属装置を開発してきた。

- AQ - 200 : 液体試料、水を多く含む紙や土壌の揮発性成分の捕集
- AL - 410 : 室内外の大気挿集
- CG-77 : プラスチックや塗料、木材などの燃焼時のガス及び熱分解ガスの捕集
- HD-3.5 " : コンピューター用 3.5 " ハードディスク表面から発生する揮発性ガスの捕集
- HD-5.25 " : 同 5.25 " 用
- O-HDD : ハードディスクドライブを稼働中に発生する揮発性ガスの捕集
- HDD - 200 : ハードディスクドライブ構成材より発生する揮発性ガスの捕集
- SW - 8 : シリコンウェハーより発生する有機化合物の捕集

ここでは、JHS - 100 型を使用した食品包装用ポリマーの分析例を紹介する。  
 また、CG - 77 型を使用したそれらポリマーの燃焼ガス分析例も紹介する。

## 1 - 1 キューリーポイント ヘッドスペースサンプラー JHS - 100 型

図 1 に我々の開発したキューリーポイントヘッドスペースサンプラー JHS - 100 型の構造を示す。JHS - 100 型は内蔵されたサンプルヒーターにより試料を加熱し、同時にパージガスで試料より発生した揮発性成分を、八方バルブを介して吸着剤にトラップする。次に、このようにしてトラップされた揮発性成分を、キューリーポイント加熱法により吸着剤より熱脱着し GC へ導入することができる。

この装置のサンプルを加熱する温度は、室温から 350 まで任意の温度に設定することができるので、例えば、様々な製品の使用時に発生する揮発性成分や、樹脂成型時に発生する揮発性成分の分析が可能となる装置である。

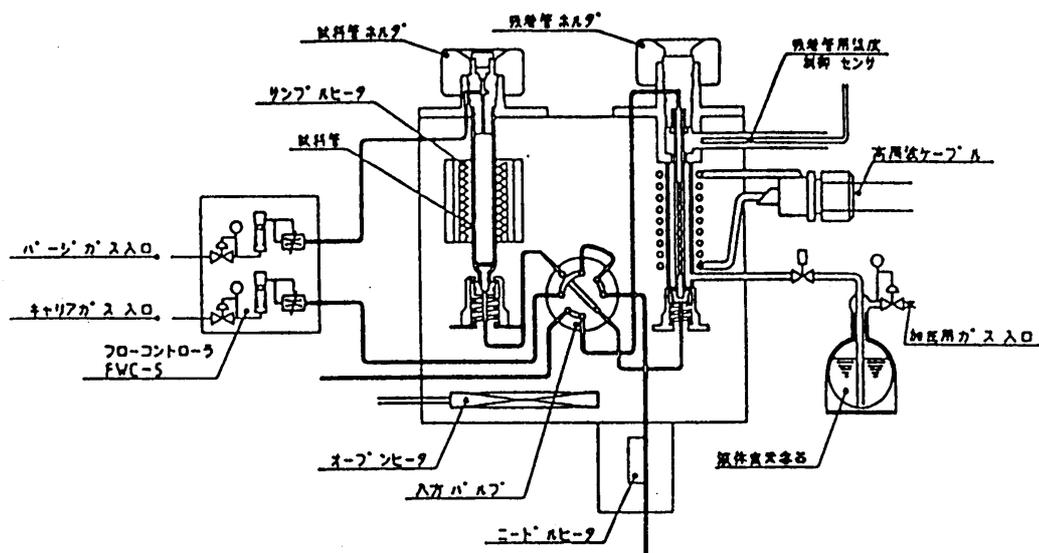


図 1 JHS - 100 型の流路構成図

## 1 - 2 ポリプロピレンフィルム中に残存するインク溶剤の分析

図2はポリプロピレン樹脂をベースポリマーとした包装材料（ラッピングフィルム）を100（ベースポリマーが分解しない温度）で加熱し残留している溶剤の分析を行ったクロマトグラムである。トルエンの他にジエチレングエリコールモノエチルエーテルをはじめ、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエステル等のインクなどに使用される溶剤が検出されている。

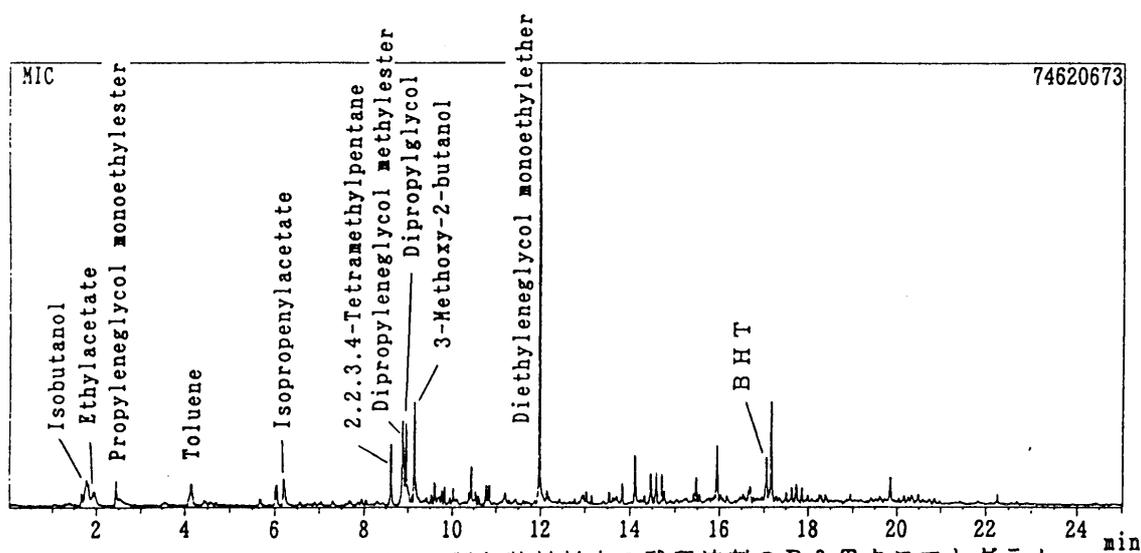


図2 ポリプロピレン製包装材料中の残留溶剤のP&Tクロマトグラム

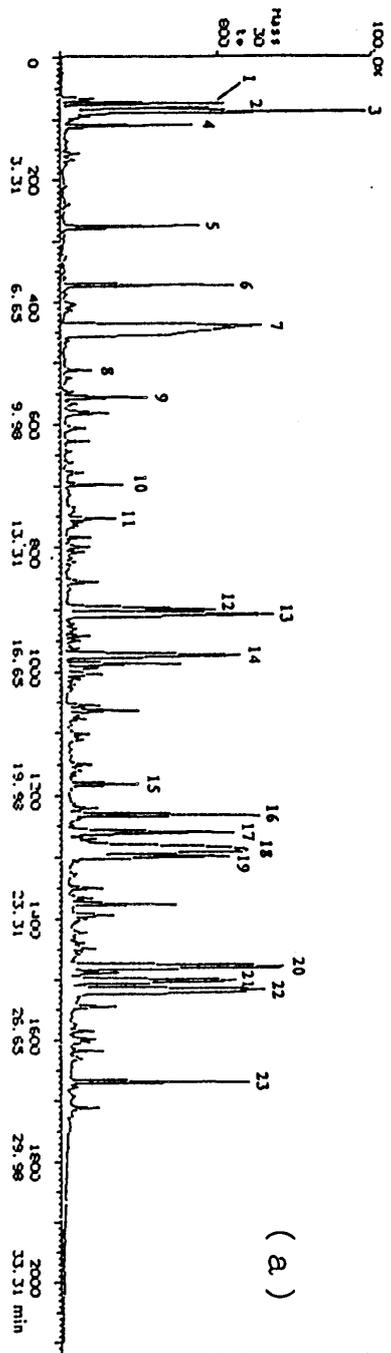
## 1 - 3 ABS樹脂に残存する低分子化合物の分析

図3(a)にABS樹脂0.3mgを熱分解して得られたパイログラムを、(b)に同じ試料135mgを320で加熱し発生した揮発性成分のP&Tクロマトグラムである。

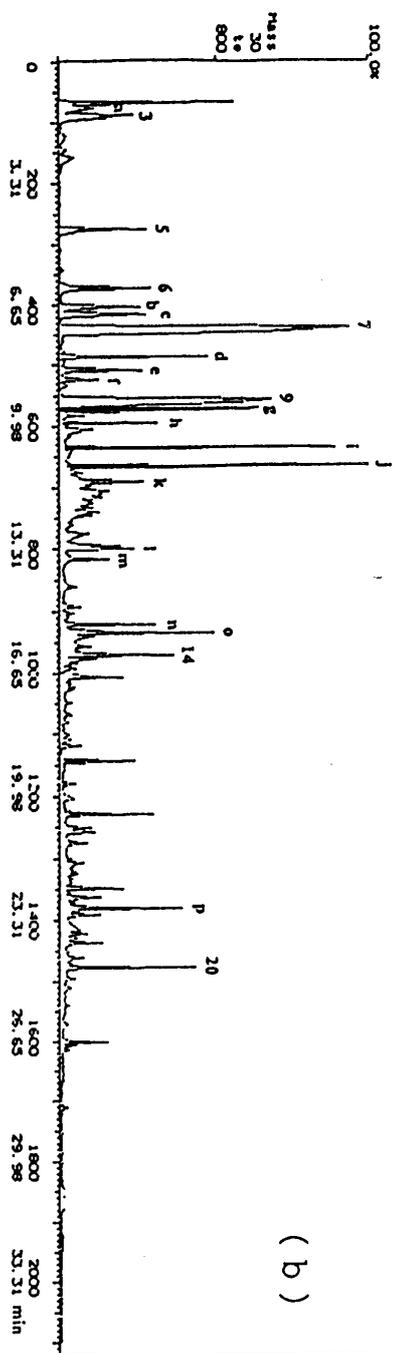
(a)のパイログラムからは、ブタジエン・アクリロニトリル、スチレンなどのモノマーの他に、アクリロニトリル-アクリロニトリル-ステレン(AAS)、アクリロニトリル-ステレン-アクリロニトリル(ASA)やステレン-スチレン-スチレン(SSS)のトリマー群が検出されている。

一方、(b)のP&Tクロマトグラムからは、パイログラム(a)では見られないピークg,h,i,jが観察されている。また、両クロマトグラムに共通するピーク、アクリロニトリル、トルエン、ステレンなどは、樹脂中に残存する未反応物、もしくは、樹脂を製造する課程で一部が分解され検出されたものと推定される。更に、P&T分析より待られたピークg,h,i,jはABS樹脂の重合開始剤イソプロピルキミルヒドロパーオキサイドが分解して生成されたものと推定される。

このようにP&T分析では、その抽出温度を変えたり、また熱分解分析の結果



(a)



(b)

図 3 ABS樹脂の (a) バイログラム及び (b) P&Tクロマトグラム

と比較することにより，残留溶剤や添加剤などに関する多くの情報を得る事ができる。

表1 図3中のピークの化合物

Pyrolyzates of ABS resin		Volatile substances from ABS resin	
1. : C=C-C=C	13. : <chem>C=C(C)C=C</chem>	a. : <chem>CH2CH=CH=CH2</chem>	l. : <chem>c1ccc(C(=O)C)cc1</chem>
2. : C1H3CN	14. : C=C(PH)-C-C-CN	b. : <chem>c1ccc(C)cc1</chem>	l. : <chem>c1ccc(CCCO)cc1</chem>
3. : C1H2=C1HCN	15. : <chem>c1ccc(C)cc1</chem>	c. : Xylene	k. : ?
4. : C1H=C1H(C1H)CN	16. : Styrene dimer	d. : <chem>c1ccc(C(C)C)cc1</chem>	l. : Dodecanol
5. : <chem>c1ccc(C)cc1</chem>	17. : AN-AN-Si	e. : <chem>c1ccc(C=O)cc1</chem>	m. : Quinoline
6. : <chem>c1ccc(C)cc1</chem>	18. : AN-Si-AN	f. : <chem>c1ccc(C=O)cc1</chem>	n. : <chem>c1ccc(C(C)C=C)cc1</chem>
7. : <chem>c1ccc(C=C)cc1</chem>	19. : Si-AN-AN	g. : <chem>CC(=O)c1ccc(C)cc1</chem>	o. : <chem>CC(O)c1ccc(C)cc1</chem>
8. : <chem>c1ccc(C=C)cc1</chem>	20. : AN-Si-Si	h. : <chem>CC(O)c1ccc(C)cc1</chem>	p. : Butylphthalate
9. : <chem>c1ccc(C(C)C)cc1</chem>	21. : Si-Si-AN		
10. : <chem>c1ccc(CCN)cc1</chem>	22. : Si-AN-Si		
11. : <chem>c1ccc(C=CCN)cc1</chem>	23. : Styrene trimer		
12. : <chem>c1ccc(C)cc1</chem>			

### Thermal decomposition of isopropylcumyl hydroperoxide

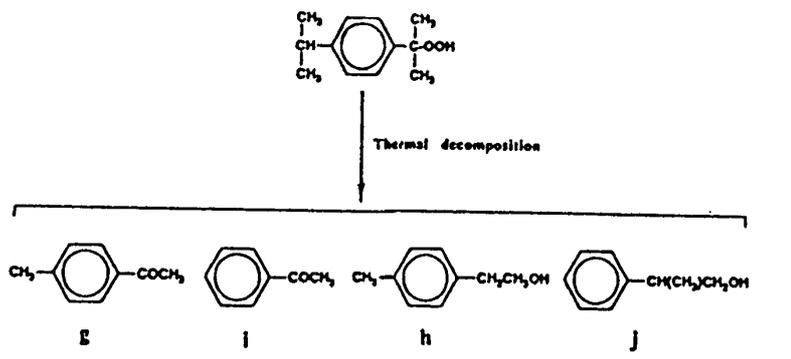


図4 イソプロピルクミルヒドロパーオキシドの熱分解生成物

#### 1 - 4 液体サンアラー AQ - 200 型

微量揮発性成分を、冷媒で冷却した吸着剤にトラップ / 濃縮する P&T 法は微量の揮発性成分を分析するのに適した方法である。ところが、この方法では試料中に水が含まれている場合、冷却した吸着剤に水が結露し目的成分のトラップ / 濃縮効率が低下してしまう。そこで水を含んだ試料からいったん大量の吸着剤に揮発性成分をトラップ（一次トラップ）し、その後、水を効率よく除去し、次に冷却した少量の吸着剤に再トラップ（二次トラップ）する二段トラップ法のパージアンドトラップ装置 AQ - 200 型を開発した。

この装置により、JHS - 100 型を使用して親水性試料や、液体試料中に含まれる微量揮発性成分の分析が可能になった。

AQ - 200 型は上述の二段トラップを行う装置である。後述の方法による一次トラップを行ったのち、この一次試料管をホルダーごと抜き取り JHS - 100 型の試料管の位置にセットして揮発性成分の脱着を行い、分析する。AQ - 200 型の構成図を図 5 に示す。

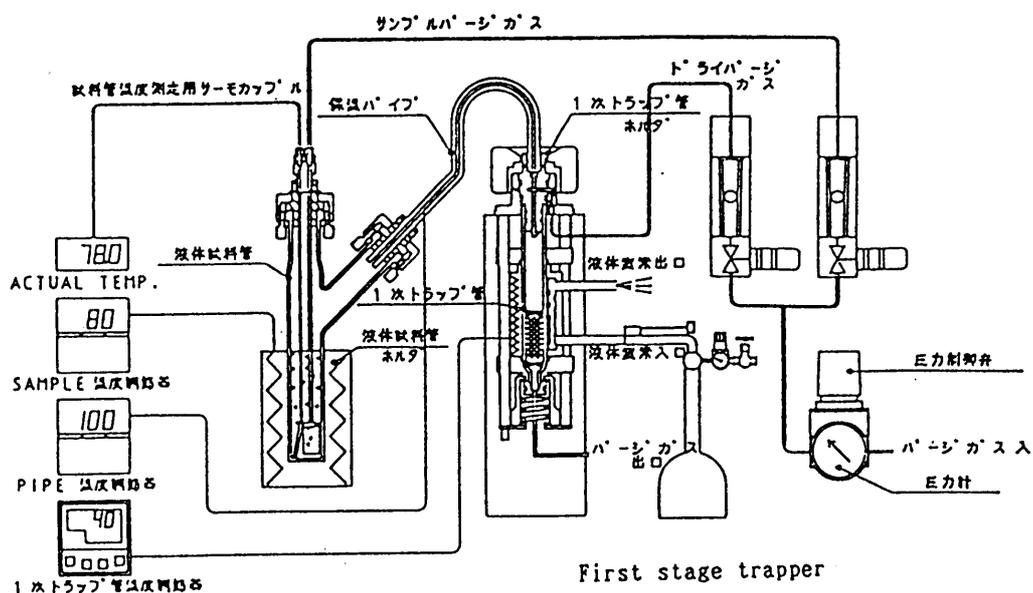


図 5 AQ-200 型の装置構成図

JHS-100 型の一次トラップ管 ( JHS-100 型用 10ml 試料管 ) には、通常 2.5g の Tenax - GR を充填したものを使用する。一次トラップ管にドラインガスを通すことによって、吸着剤に到達する水を乾燥除去することができる。水が、より過剰に吸着剤に到達する場合は、水の気化熱によりトラップ管内に結露が生じ、効率的に水を除去することができなくなる。そこで、この結露を防ぐにはトラップ管を 30 程度に加熱しておけば効率よく水を除去できることが分かった。

この様にして水の除去が終わると、トラップ管を抜き取り、これを JHS - 100 型のサンプルヒーターで加熱し、吸着剤にトラップされていた揮発性成分を、あらかじめ液体窒素で冷却された吸着剤に再トラップする。その後、再トラップさせた揮発性成分をキューリーポイント加熱により再脱着させ、そのまま GC へ導入し揮発性成分分析を行う。

#### 1 - 5 油剤から発生する異臭成分の分析

図 6 は、合成繊維製造時に油剤として使用される異臭のあるグリコール系界面活性剤を 60 で加熱し、二段トラップ法により分析を行った P&T クロマトグラムである。

クロマトグラムの高沸点側には、主成分であるグリコール系化合物や、多価アルコールが検出されている。一方、クロマトグラムの低沸点側には、アセトン、メチルアセテート、エタノールなどが検出され、これらの化合物が臭気の原因であると推定することができた。

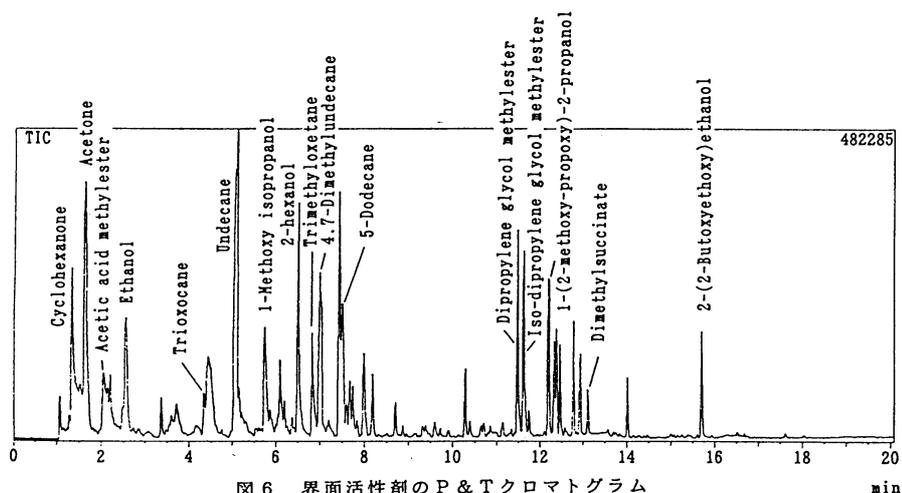


図 6 界面活性剤の P & T クロマトグラム

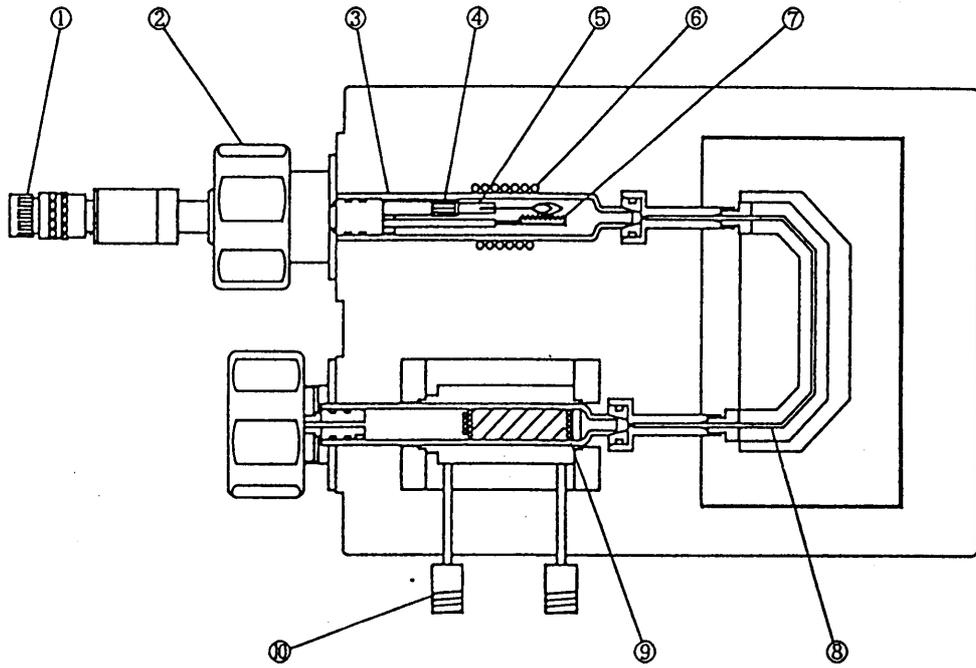
min

## 1 - 6 燃焼ガスサンプラー CG - 77 型

燃焼の基本反応は、酸化及び分解等であり、いずれも強い発熱反応をし、火炎の発生を伴う。一般に、気体の燃焼が生ずるためには、酸素が気体中に一定濃度で存在し、かつ、燃焼反応を生じさせるために、点火エネルギーを必要である。

また、有機物は、理想的な燃焼をすると水と二酸化炭素（炭酸ガス）になる。しかし、固体表面が触媒作用を持ったり、酸素の濃度などにより同じ燃料を燃焼しても、再現性のある燃焼を得ることは難しい。

一方、ポリマーの燃焼を考えたとき、ろうソクに代表されるように、第 - にポリマーの分解による主鎖の分解、すなわち熱分解が起き、次にその熱分解物が、酸素と反応して燃焼が起きると考えることができる。この考えに基づき、一定の条件でポリマーの熱分解後、その分解ガスにフィラメントで着火することにより、再現性のある燃焼ガス分析が可能であると考え、キューリーポイント燃焼ガスサンプラーCG - 77 型を開発した。図 7 に CG - 77 型の概略図を示す。



点火コイルコネクタ	燃焼管ホルダ	燃焼管	パイロヒール受け取付けねじ
パイロヒール受け	熱分解ヒール	点火ヒール	保温パイプ
燃焼ガス吸着管	液体窒素接続コネクタ		

図 7 CG - 77 型の装置構成図

このCG - 77 型は、試料をパイロヒールに包み込み、試料導入路にセットし、図の位置まで挿入する。次に、熱分解を行う前に、燃焼用フィラメントに通電し、フィラメント温度が一定になったところで、熱分解を行い、分解ガスの着火 燃焼を行う。この時、酸素は、フローコントローラーより一定量燃焼室内に供給される。その後、燃焼ガスは、吸着剤にトラップされる。吸着された燃焼ガスは、JHS - 100 型にセットし、分析を行う。この方法は、前述の二段トラップ法によるもので、また、燃焼用フィラメントに、通電しなければ、空気中での熱分解分析も可能である。

### 1 - 7 - メチルスチレンを含む ABS 樹脂の燃焼ガス分析

図 8 (a) に、 $\alpha$  - メチルステレンを含む ABS 樹脂 0.53mg を毎分 200 ml の空気を通気させながら 740 °C で 5 秒間熱分解して得られたパイログラムを示した。

一方、(b) は、同一試料 1.03mg を毎分 200ml の空気を通気させながら 740 °C で熱分解し、その分解ガスを燃焼させて得られた燃焼ガスクロマトグラムを示した。

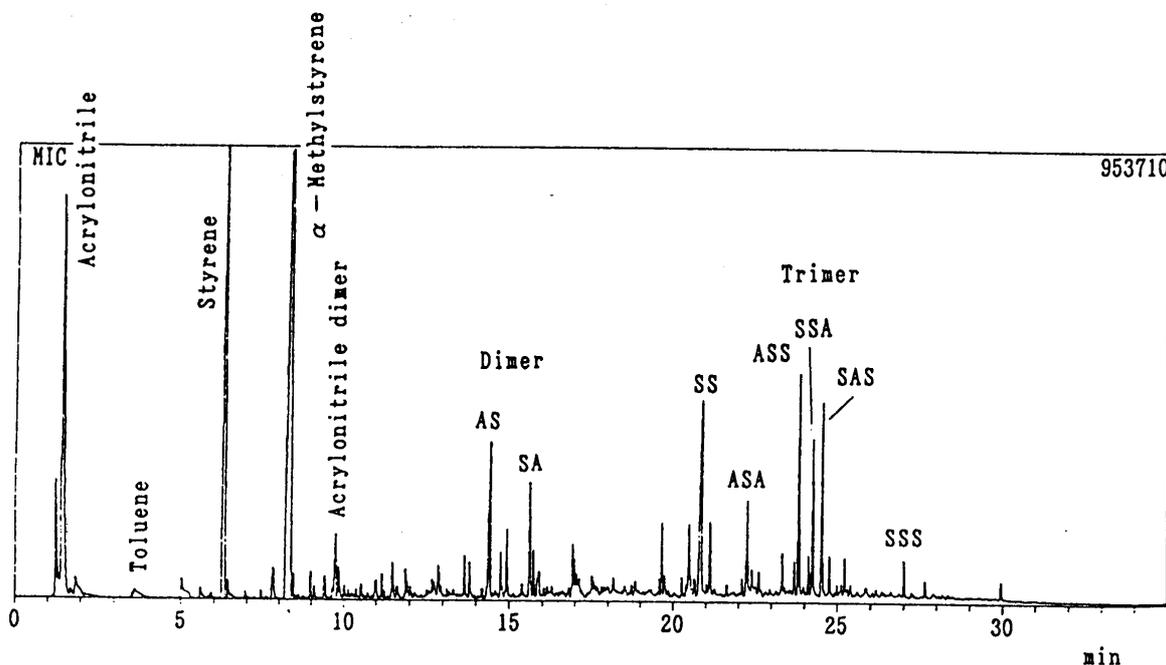


図 8 (a) ABS 樹脂の空気中でのパイログラム

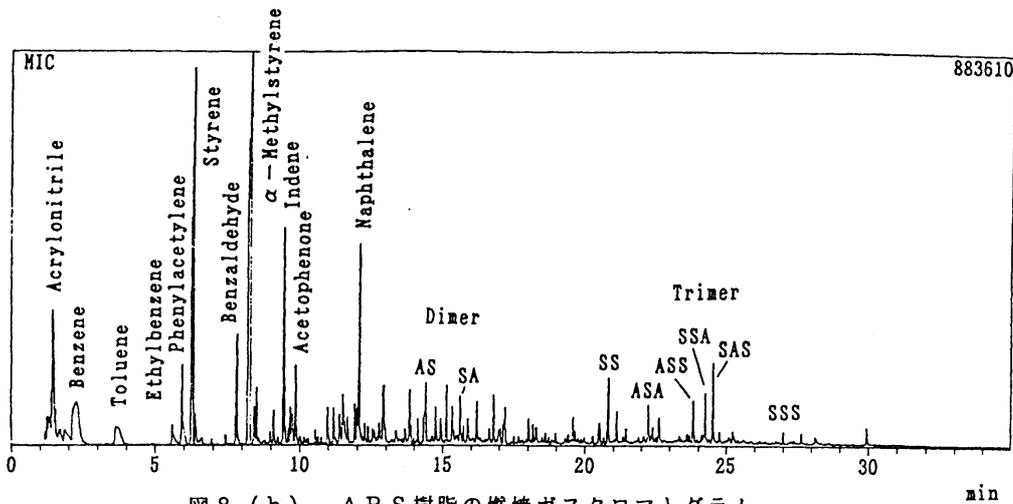


図 8 (b) ABS樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

図 8 (a) と (b) のクロマトグラムを比較すると、アクリルニトリル・スチレン及び  $\alpha$ -メチルスチレンは、共通して生成することが分かる。燃焼ガスクロマトグラムでは、ベンゼン・ベンゾアルデヒド、インデン及びナフタレン等の多環芳香族が多く検出されたことが、特徴的である。また AS, SA, ASA, ASS 等のダイマー・トライマー成分の生成比が異なることから、ABS 樹脂の燃焼効率を求めたグラフを、図 9 に示す。図から、この樹脂の燃焼効率は 79~88% であることが分かった。

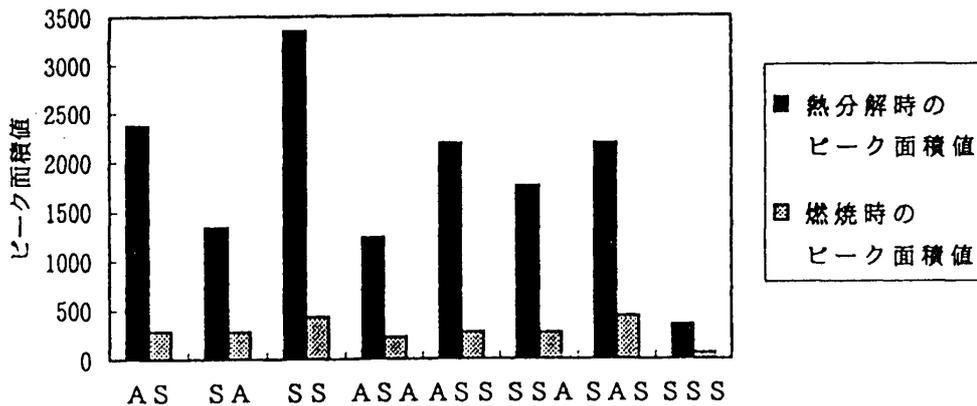


図 9 ABS樹脂の燃焼効率

## 2 食品包装用ポリマーから発生する揮発性成分の P&T 分析

近年高分子化合物は、様々な分野で多く使用され、日常生活では、衣類をはじめとして電機製品・家具・自動車へと広く使用されており、身近な存在でもある。特に、我々の生活と最もかかわり合いの深い食品関連の分野では、電子レンジによる加熱調理や輸送・保存のために多くの食品包装用ポリマーが使用されている。それらのほとんどは、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル樹脂などが使用されている。ところが、加熱調理時などに包装材などのポリマーから揮発性成分が発生し、食感を損なう場合がある。

これらの食品包装用ポリマーから発生する揮発性成分の分析法は、スタティックヘッドスペース法、パネルを用いた官能試験法などが従来から行われてきている。しかし、スタティックヘッドスペース法では、高沸点化合物の分析が困難であったり、また、官能試験ではパネルの個人差などにより判定値が異なることがある。更に、揮発性成分を直接人間の臭覚により判別する GC オルフアクトメーターも有効な方法であるが、臭気成分は微量であっても強く感じる化合物があり、濃度が低い場合判別できない場合がある。

一方、P&T 法は、前述の通りパージガスを使用して試料（ポリマー等）から強制的に揮発性成分を追い出し、吸着剤にトラップ/濃縮する方法であり微量の揮発性成分の分析を行うのに適した方法である。

そこで我々は、この P&T 装置を使用して食品包装用ポリマーを直接加熱することによって発生する揮発性成分の分析と、燃焼ガスサンプラーを使用して、これら試料の燃焼時に発生する燃焼ガス成分を分析し発生する揮発性成分の検討を行った。

## 2 - 1 分析条件

各試料の分析は下記の分析条件で行った。

### ヘッドスペース分析

#### JHS - 100

熱抽出温度 : 120 , 10 分  
吸着剤 : ガラスウール      トラップ温度 - 60  
熱脱着温度 : 255 , 30 秒

#### GC / MS : QP - 5000

カラム : PTE - 5 ( 30m × 0.25mm )  
温度プログラム : 40 ( 3 分 ) ~ 300 , 10 / 分  
キャリアーガス : ヘリウム , 1 . 2ml / min  
スプリット比 : 1 : 30  
サンプル量 : 約 75mg

### 燃焼ガス分析

#### JHS - 100

熱抽出温度 : 280 , 10 分  
吸着剤 : ガラスウール  
二次トラップ温度 : - 60  
熱脱着温度 : 255 , 30 秒

#### CG - 77

燃焼室温度 : 250  
一次トラップ温度 : 0  
熱分解温度 : 740 , 5 秒

#### GC / MS : QP - 5000

カラム : TC - 5 ( 30m × 0.32mm )  
温度プログラム : 40 ( 3 分 ) ~ 300 10 / 分  
キャリアーガス : ヘリウム , 2.0ml / min  
スプリット比 : 1 : 100  
サンプル量 : 約 1mg

## 2 - 2 試料

一般に市販されている食品包装用ラップフィルム 2 点及び、調理用シート 3 点を分析用試料とした。分析に供した試料を表 2 に示す。

表 2 試料名

	試料名	原材料名	クロマトグラム
1	食品包装用 ラップフィルム	ポリ塩化ビニリデン樹脂	図 10
2	食品包装用 ラップフィルム	ポリ塩化ビニル樹脂	図 11
3	クッキングシート (1)	ポリプロピレン樹脂	図 12
4	クッキングシート (2)	グラシン紙 シリコーン樹脂	図 13
5	クッキングシート (3)	紙 ポリエチレンフィルム パルプ 不織布	図 14

## 2-3 ポリ塩化ビニリデン製ラップフィルム

図10 (a) はポリ塩化ビニリデン製の食品ラップフィルムから得られたP&Tクロマトグラムであり、(b) は、燃焼ガスサンアラ-CG-77型を使用し、試料の燃焼時に発生した成分を分析した燃焼ガスクロマトグラムである。

図10 (a) のクロマトグラムからは、 $C_{15}$ ~ $C_{19}$ のパラフィン系化合物及び脂肪酸エステル系可塑剤のトリブチルアセチルシトレートとその分解物が検出された。

図10 (b) のクロマトグラムからは、(a) のP&T分析と同様に、脂肪酸エステル系可塑剤のトリブチルアセチルシトレートが検出された。また、P&T分析では検出されていない、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、トリクロロスチレンなどの含塩素系芳香族化合物が検出された。

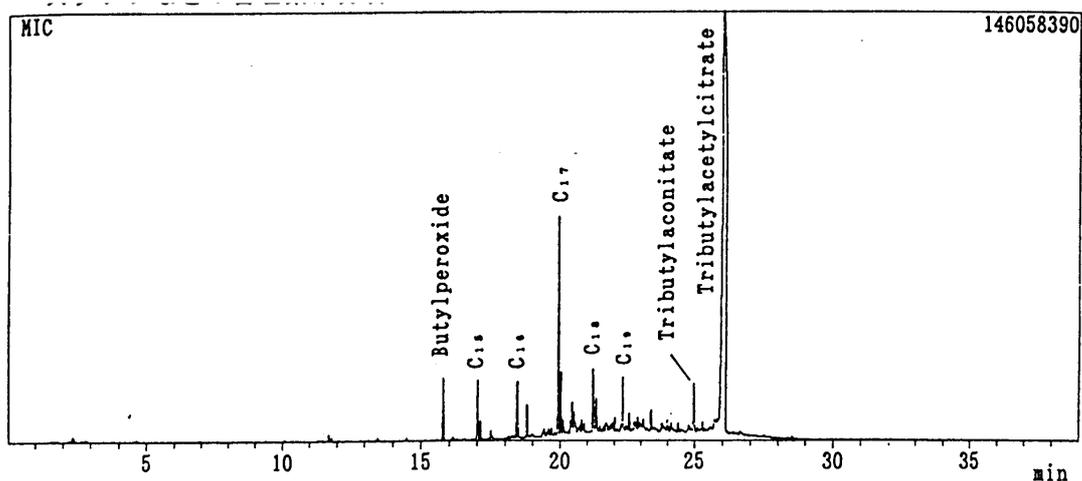


図10 (a) ポリ塩化ビニリデン製ラップフィルムのP&Tクロマトグラム

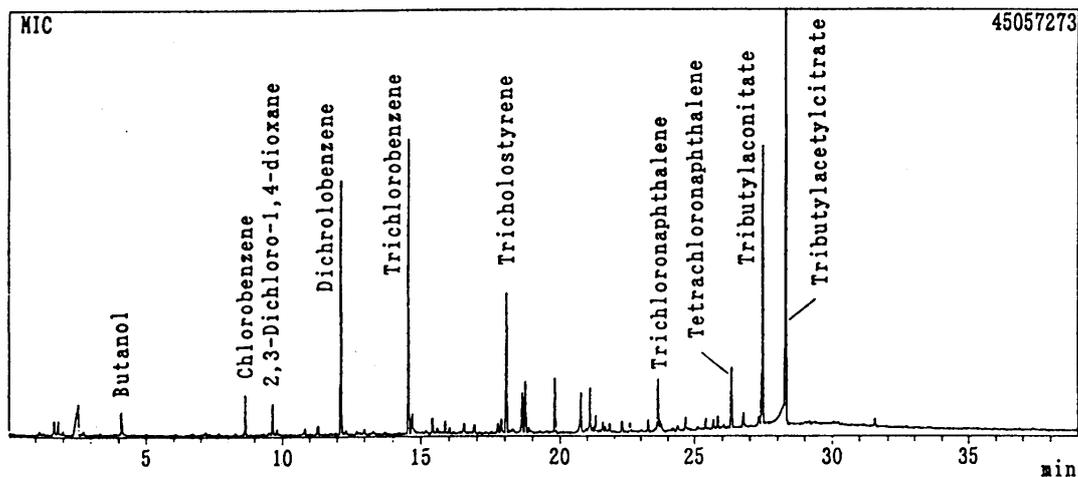


図10 (b) ポリ塩化ビニリデン製ラップフィルムの燃焼ガスクロマトグラム

## 2 - 4 ポリ塩化ビニル製ラップフィルム

図 11 (a) は、ポリ塩化ビニル製の食品ラップフィルムから得られた P&T クロマトグラムであり、(b) は燃焼ガスクロマトグラムである。

図 11 (a) のクロマトからは、界面活性剤のノニルフェノール類、脂肪酸系可塑性材のジヘキシルアジペート及びジオクチルアジペートが検出された。

図 11 (b) のクロマトグラムからは、脂肪酸系可塑性材ジヘキシルアジペートなどのアジペート化合物と P&T 分析では検出されていない、ベンゼン、トルエン、ステレン及びナフタレンなどの、多くの芳香族化合物が検出された。

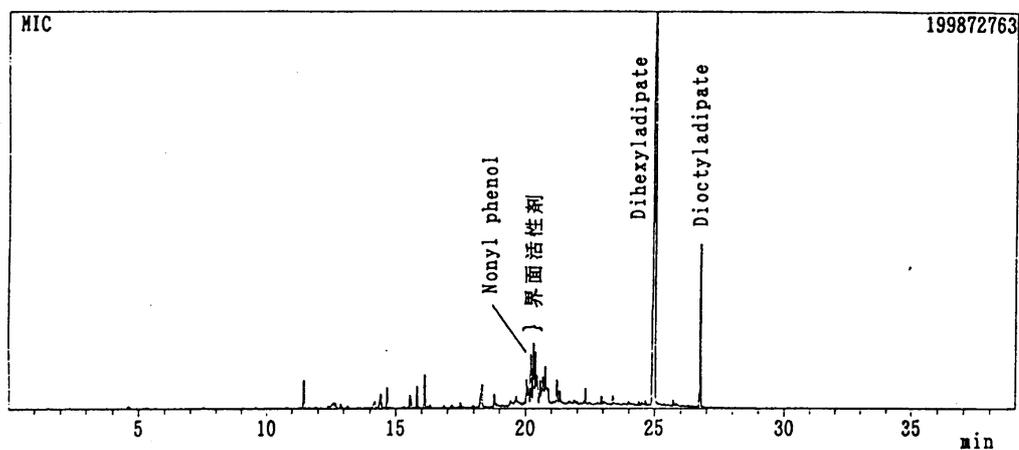


図 1 1 (a) ポリ塩化ビニル製ラップフィルムの P&T クロマトグラム

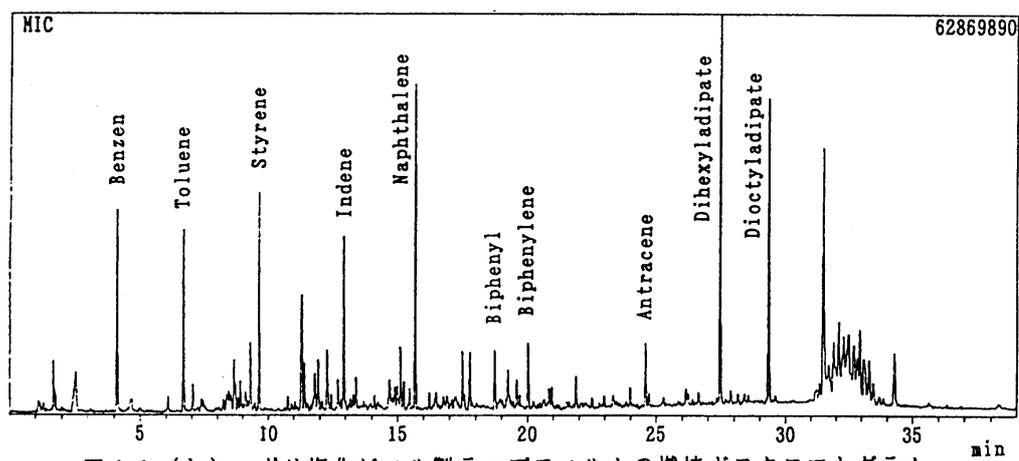


図 1 1 (b) ポリ塩化ビニル製ラップフィルムの燃焼ガスクロマトグラム

## 2-5 クッキングシート(1)

図12(a)は耐熱温度130と表示されているポリプロピレン製クッキングシートから得られたP&Tクロマトグラムであり、(b)は燃焼ガスクロマトグラムである。

図12(a)のクロマトグラムからは、 $C_{13}$ ~ $C_{22}$ のパラフィン系化合物、2,6-ジターシャールブチルフェノール及び2-メチル-2-フェニルペンタンが検出され、これらフェニル化合物は、添加剤の分解生成物ではないかと推定できた。

図12(b)のクロマトグラムからは、パラフィン系化合物の他にベンゼン、スチレン、インデン、ナフタレンなどの、多くの芳香族化合物が検出された。

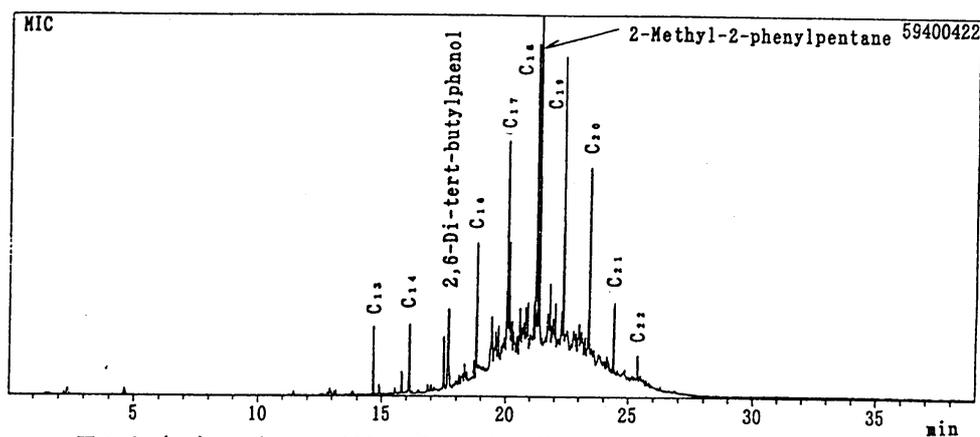


図12(a) ポリプロピレン製クッキングシートのP&Tクロマトグラム

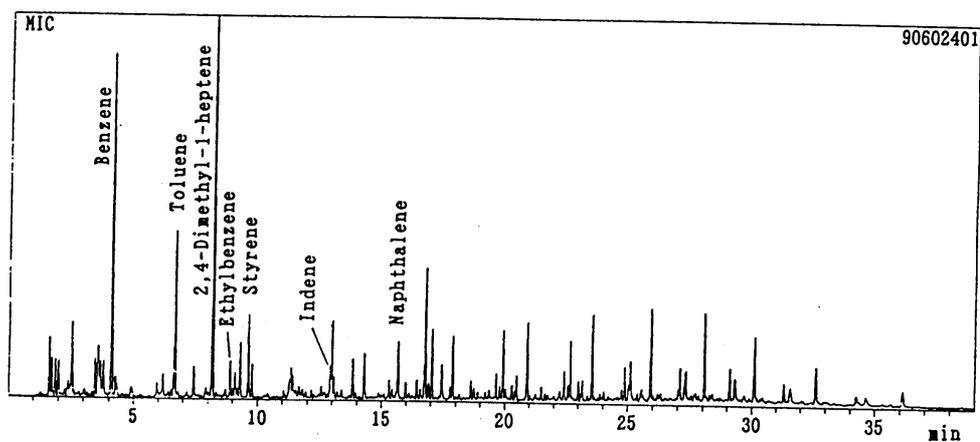


図12(b) ポリプロピレン製クッキングシートの燃焼ガスクロマトグラム

## 2-6 クッキングシート(2)

図13(a)はグラシン紙とシリコン樹脂からなるクッキングシートから得られたP&Tクロマトグラムであり、(b)は燃焼ガスクロマトグラムである。図13(a)クロマトグラムからは、 $C_{17} \sim C_{24}$ のパラフィン系化合物、添加剤の分解生成物の一部と推定できる2-メチル-2-フェニルペンタン、メチル-2-ブトキシベンゾエート更に、フタル酸系化合物としてブチルフタレートが検出された。

図13(b)のクロマトグラムからは、 $n=3, n=4$ のジメチルシリコンと、セルロースの熱分解生成物であるリボグルコサン、フルフラールが検出された。また、多くの試料と同様にベンゼン、トルエン、ナフタレンなど多くの芳香族化合物が検出された。

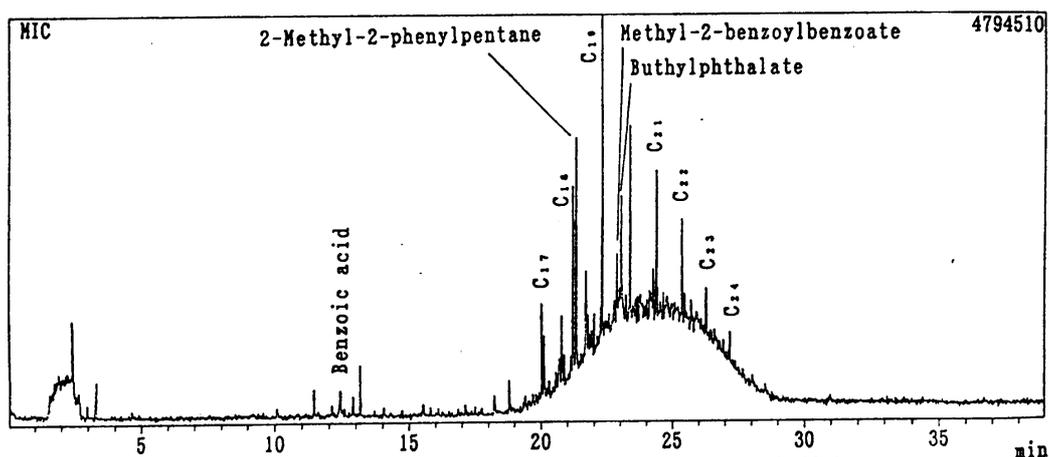


図13(a) クッキングシート(2)のP&Tクロマトグラム

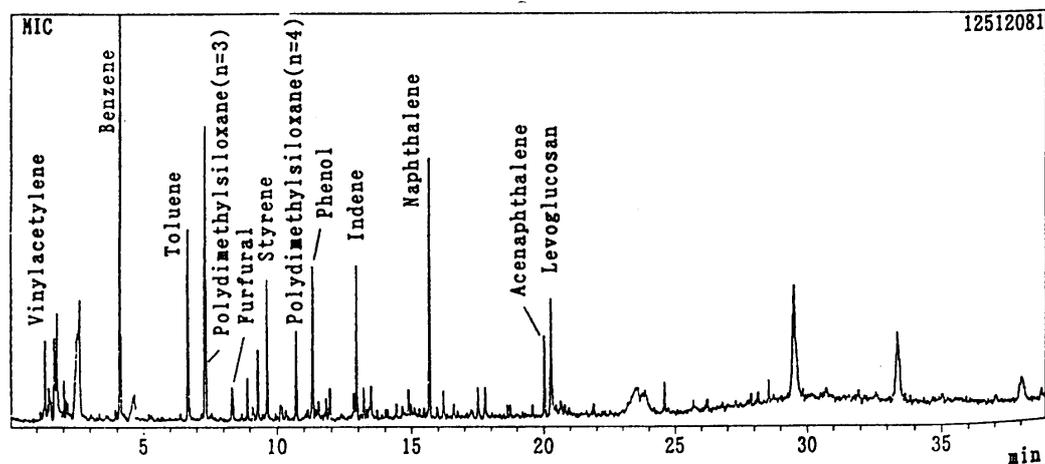


図13(b) クッキングシート(2)の燃焼ガスクロマトグラム

## 2-7 クッキングシート(3)

図14(a)は紙・ポリチレン・パルプ・不織布の4層からなるクッキングシートから得られたP&Tクロマトグラムであり、(b)は燃焼ガスクロマトグラムである。

図14(a)のクロマトグラムからは、 $C_{13}$ ~ $C_{19}$ のパラフィン系化合物と、ジブチルアチベート、3-フェニルエイコサン、更にメトキシ-2-ベンジルベンゾエート、ジブチルフタレートが検出された。また、カプロラクタムとのクが検出されていることから、この試料の不織布はナイロン製であることが分かった。

図14(b)のクロマトグラムからは、ポリエチレンの分解生成物と紙の分解生成物であるリボグルコサン、更にベンゼン、トルエン、スチレンなどの芳香族化合物が検出された。

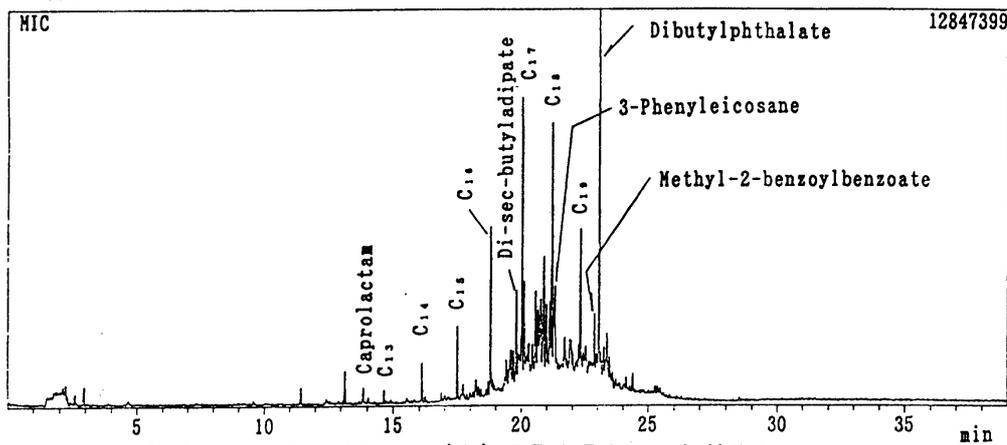


図14(a) クッキングシート(3)のP&Tクロマトグラム

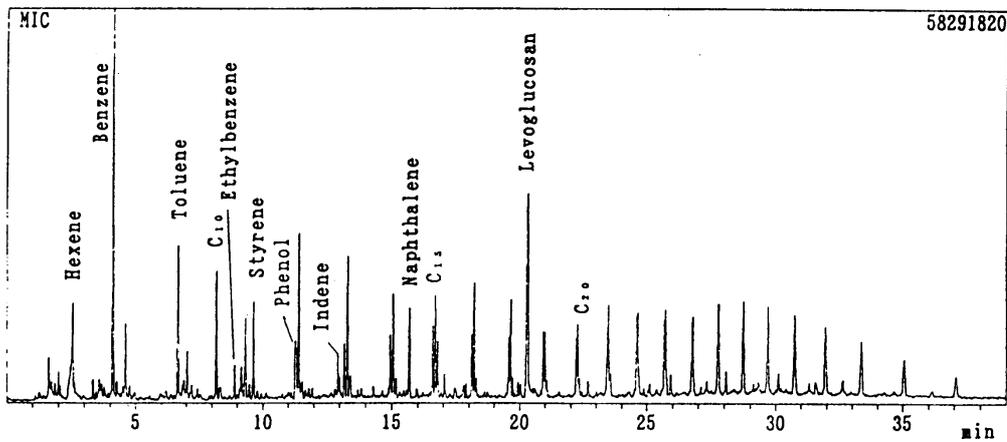


図14(b) クッキングシート(3)の燃焼ガスクロマトグラム

### 3 まとめ

以上の分析結果から P&T 法により、食品包装用ポリマーや調理用シートなどから発生する微量の揮発位成分を濃縮し分析が可能であることが分かった。

このことから、P&T 法と GC オルファクトメーターを組み合わせた分析方法により、微量の臭気化合物の判別を高感度に行えると推定できる。

また、燃焼ガスサンプラーを使用したそれぞれの試料の分析結果より、燃焼時に多くの芳香族化合物が生成されることが分かった。