

リサイクルされたポリエチレンテレフタレート 中のアルデヒド、ベンゼン、リモネンの分析

Agilent 7697 ヘッドスペースサンブラと
8890/5977C GC/MSD による分析

著者

Yufeng Zhang and
Lay Peng Tan
Agilent Technologies Inc.

概要

このアプリケーションノートでは、Agilent 8890/5977C GC/MSD と Agilent 7697 ヘッドスペースサンブラによる、リサイクルされたポリエチレンテレフタレート (PET) 中の一般的な 3 種類の汚染物質 (アセトアルデヒド、ベンゼン、d-リモネン) の定量メソッドについて説明します。このメソッドは感度が非常に優れており、検出下限はアセトアルデヒドで 0.034 ng/μL、ベンゼンで 0.002 ng/μL、d-リモネンで 0.006 ng/μL でした。3 種類の化合物の定量下限は、それぞれ 0.112 μg/μL、0.008 μg/μL、0.022 μg/μL でした。3 つの PET サンプル中の 3 種類の化合物の定量結果は、アセトアルデヒドが 474 ~ 975 μg/kg、ベンゼンが 5.5 ~ 18.6 μg/kg、d-リモネンが 0.42 ~ 3.21 μg/kg でした。

はじめに

PET は食品および飲料業界で一般的に使用されており、リサイクルが容易です。リサイクル PET 素材から作られる食品容器や飲料ボトルの量は増えています。

リサイクル PET 中の汚染物質、例えばアセトアルデヒド、ベンゼン、リモネンなどがパッケージから内容物に移行し、中の商品の安全性と品質に影響する可能性があります¹。リサイクル PET 製品の品質を保証するには、これらの汚染物質のモニタリングが非常に重要です。汚染物質がリサイクル PET の物理的、化学的、知覚的特性に影響し、商品の欠陥や健康上の懸念につながる可能性があるためです。

アセトアルデヒドは、PET の製造時の副反応によって生まれる副産物です。アセトアルデヒドがボトル飲料水に移行または浸出すると、水の官能特性に影響する可能性があります。ベンゼンは、リサイクル PET のポリマー不純物の分解生成物です。ベンゼンは既知の発がん性物質であり、PET 素材中に存在すると健康上の重大な懸念となります。ベンゼン汚染の検出は、この危険物質への曝露の阻止に不可欠です。

リモネンはソフトドリンクに使用される香料化合物であり、飲料からボトル壁に移行する可能性があります。このため、リサイクル PET のソフトドリンクボトルには通常、検出可能な量のリモネンが含まれています。リサイクルから生産されるペレットは、特にそれが食品パッケージの製造に使用される場合、脱臭し、汚染物質や香料化合物を除去することが重要です。

アメリカ食品医薬品局 (FDA) では、食品接触用途のリサイクル PET に含まれる汚染物質の最大許容濃度を 220 µg/kg と定めています²。

このアプリケーションノートでは、7697 ヘッドスペースサンブラと 8890/5977C GC/MSD を用いた、リサイクル PET 素材中のアセトアルデヒド、ベンゼン、d-リモネンの分析について説明します。開発したメソッドでは、3 つのリサイクル PET サンプル中のアセトアルデヒド、ベンゼン、d-リモネンを問題なく定量できました。

実験方法

試薬とサンプル

- 10,000 µg/mL のアセトアルデヒドと 7,500 µg/mL の d-リモネンのトルエン溶液 1 mL を Restek (RT-CS-28342-1) から購入 (標準試薬 1 とする)
- 3,500 µg/mL のベンゼンのトルエン溶液 1 mL を Restek (RT-CS-28342-2) から購入 (標準試薬 2 とする)
- 3 つの低温粉碎サンプル (サンプル 1、2、3) を地元顧客より入手

標準溶液の前処理

60 µL の標準試薬 1 と 140 µL の標準試薬 2 を 800 µL のアセトニトリルで希釈して、アセトアルデヒド 600 ng/µL、ベンゼン 490 ng/µL、d-リモネン 450 ng/µL の混合標準原液を作成しました。

その後の希釈標準溶液は、表 1 の段階希釈で前処理しました。表 1 の原液濃度には、代表してアセトアルデヒドの値を記載しました。

各標準溶液 5 µL を、分析用に 20 mL のヘッドスペースバイアルに移しました。

表 1. 段階希釈による希釈標準溶液

標準溶液濃度 (ng/µL)			原液濃度 (ng/µL)	原液量 (µL)	アセトニトリル量 (µL)
アセトアルデヒド	ベンゼン	リモネン			
300	245	225	600	500	500
150	123	113	600	100	300
30.0	24.5	22.5	300	100	900
15.0	12.3	11.3	300	50	950
3.00	2.45	2.25	300	10	990
1.50	1.23	1.13	15	100	900
0.300	0.245	0.225	15	20	980
	0.123	0.113	15	10	990
	0.0245	0.0225	0.3	100	900

サンプル調製

3 つの粉碎サンプルを計量してヘッドスペースバイアルに入れ、標準溶液と同じサンプル取り込みメソッドで直接分析しました。

Agilent 7697 ヘッドスペースサンプラと GC/MSD のパラメータ

7697 ヘッドスペースサンプラの分析パラメータを表 2 に示します。

結果と考察

化合物の同定とリテンションタイムの確認

600 ng/μL の原液をフルスキャンデータ取り込みモードで分析したトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 1 に示します。

600 ng/μL サンプルのデータファイルを、Agilent MassHunter Unknowns Analysis ソフトウェアで処理しました。Unknowns Analysis を使用してデータの自動デコンボリューションを実行し、サンプル中に存在する成分を同定しました。得られた成分のリストから、NIST23 スペクトルライブラリに対するライブラリ照合を実施して 3 種類のターゲット化合物を同定しましたが、この際の一致スコアは 95 を超えていました。3 種類の化合物のリテンションタイムの測定値は、それぞれ 5.296 分、8.416 分、11.119 分でした (図 2 ~ 4)。

表 2. PET 分析で使用した Agilent 7697 ヘッドスペースオートサンプラと GC/MSD のパラメータ

ヘッドスペース	
インキュベーション温度	120 °C
ループ温度	120 °C
トランスファーライン温度	130 °C
インキュベーション時間	30 分
ガスクロマトグラフ	
モデル	Agilent 8890 GC
GC カラム	Agilent DB-VRX, 60 m × 0.25 mm, 1.4 μm (部品番号 122-1564)
カラムニューマティクス	定流量
キャリアガス	ヘリウム
注入モード	スプリット (10:1)
注入口温度	240 °C
注入口ライナ	Agilent ウルトラライナートライナ (部品番号 5190-6168)
流量	1.0 mL/min
オープン温度	40 °C で 3 分間保持 40 °C / min で 240 °C まで昇温、5.0 分間保持
平衡化時間	3 分
質量分析計	
モデル	Agilent 5977C GC/MSD
イオン化モード	EI, 70 eV
取り込みモード	SIM
SIM イオン	アセトアルデヒド (42, 44)、ベンゼン (78, 77)、d-リモネン (136, 68)
GC トランスファーライン温度	250 °C
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C

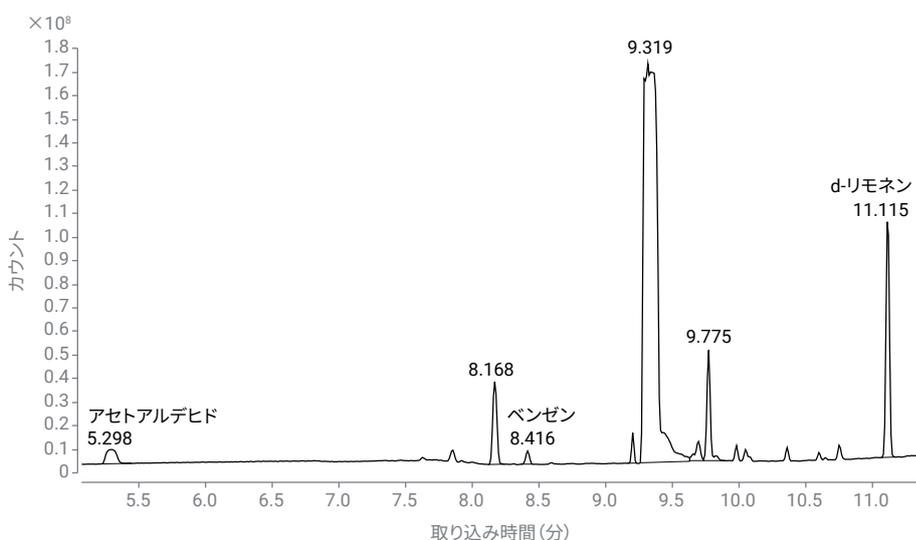


図 1. 600 ng/μL のアセトアルデヒド、ベンゼン、d-リモネンのトータルイオンクロマトグラム

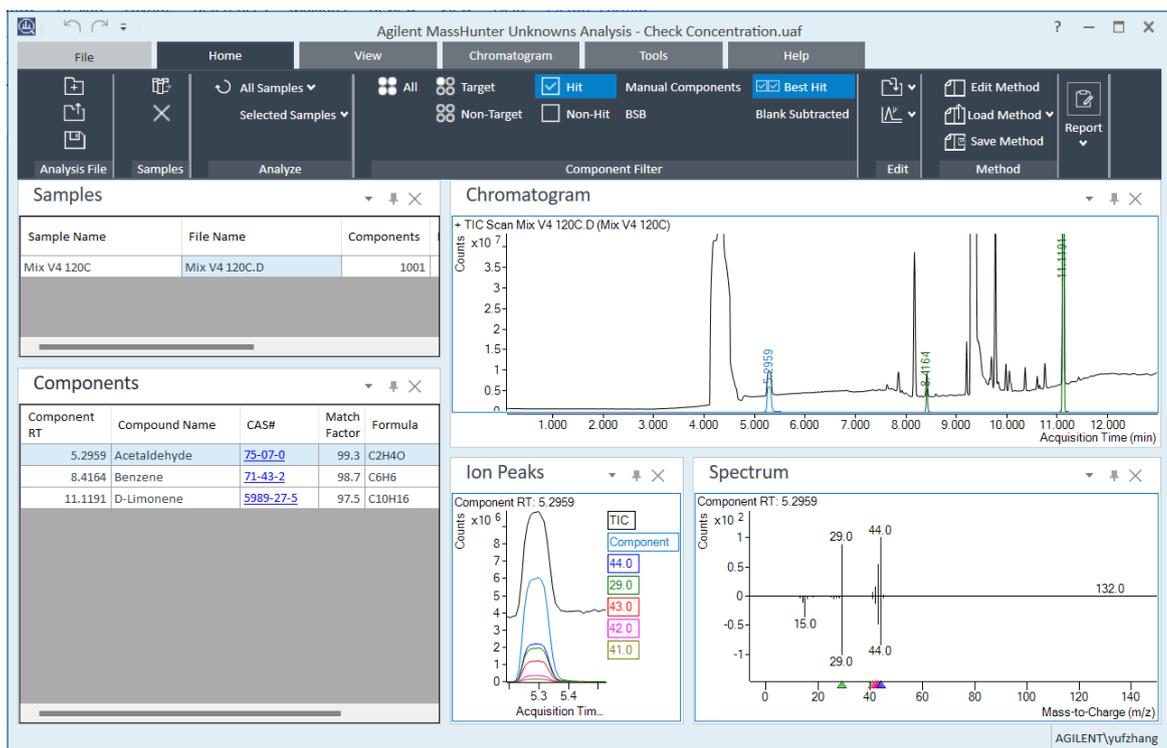


図 2. アセトアルデヒドは 5.296 分間のリテンションタイムで同定

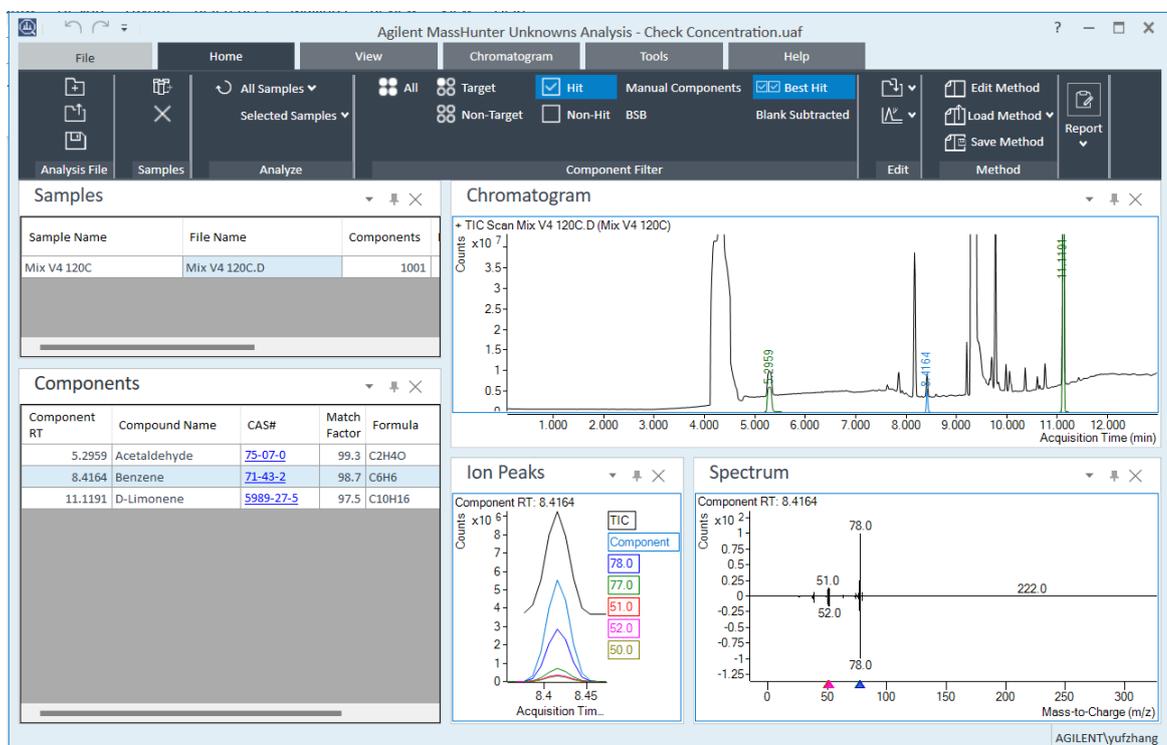


図 3. ベンゼンは 8.416 分間のリテンションタイムで同定

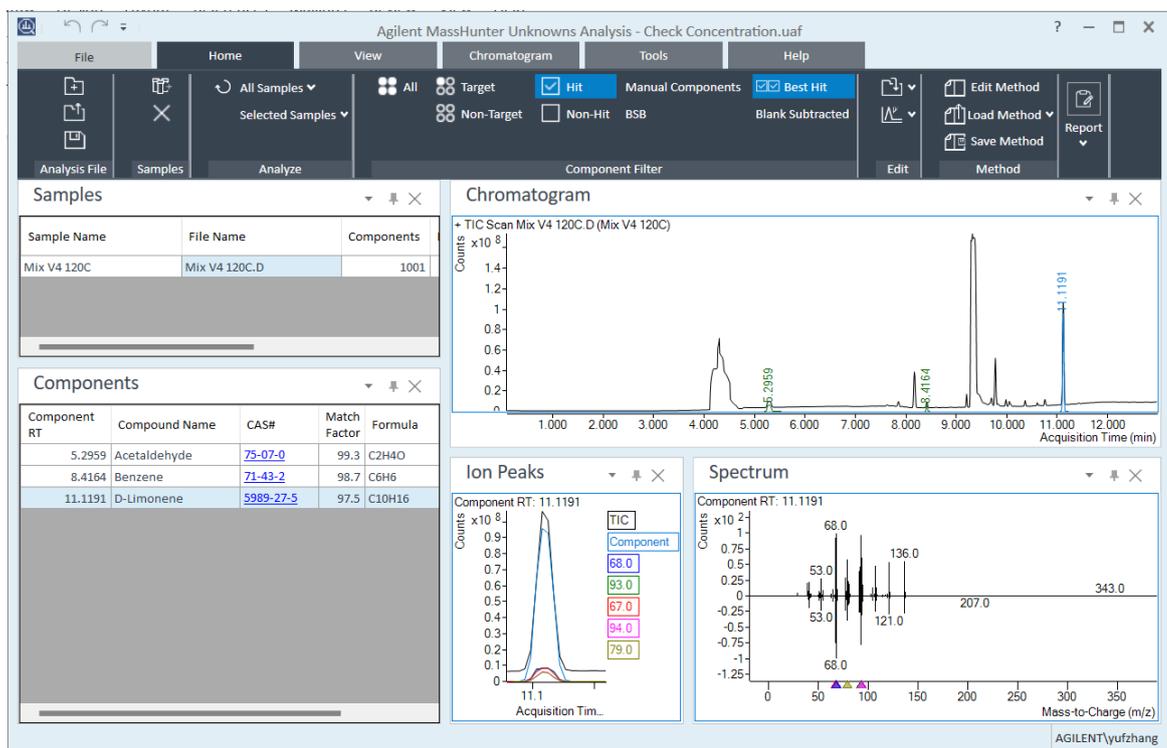


図 4. d-リモネンは 11.119 分間のリテンションタイムで同定

検量線

標準溶液のレスポンスに基づいて、3種類の化合物の検量線をプロットしました。キャリブレーション範囲は、リサイクル PET サンプル中の3種類の化合物の広い濃度範囲に対応できるように設定されています。この結果を表3と図5～7に示します。

表 3. 3種類の化合物のキャリブレーション範囲と R²

No.	化合物名	キャリブレーション範囲 (ng/μL)	R ²
1	アセトアルデヒド	0.3 ~ 600	0.999
2	ベンゼン	0.0245 ~ 24.5	0.999
3	d-リモネン	0.0225 ~ 112.5	1.000

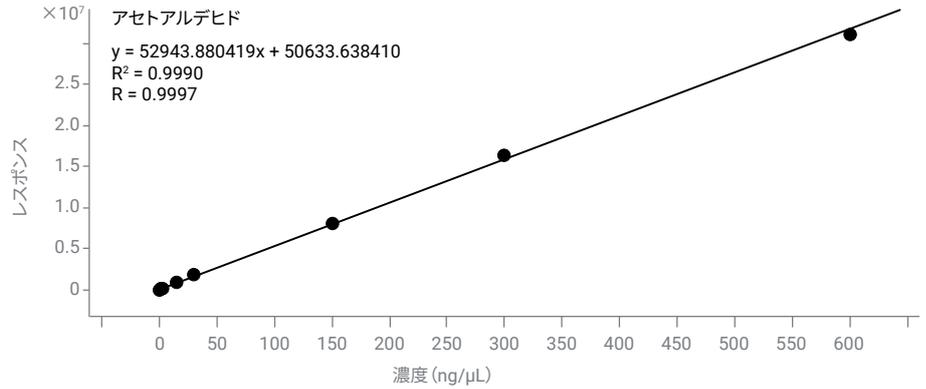


図 5. アセトアルデヒド (0.3 ~ 600 ng/μL) の検量線

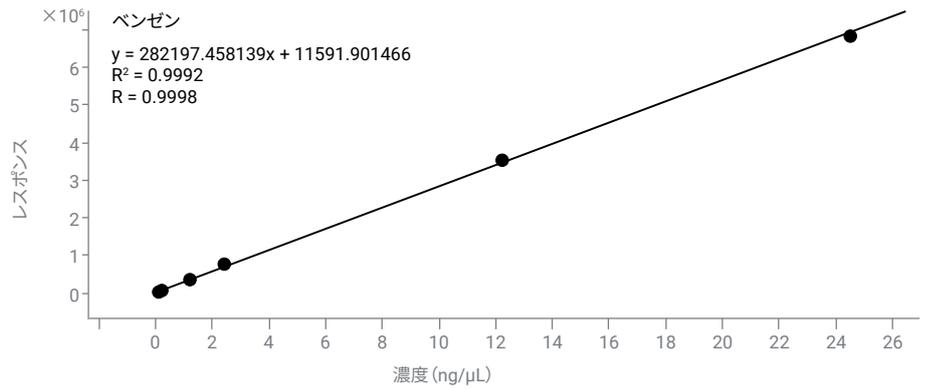


図 6. ベンゼン (0.0245 ~ 24.5 ng/μL) の検量線

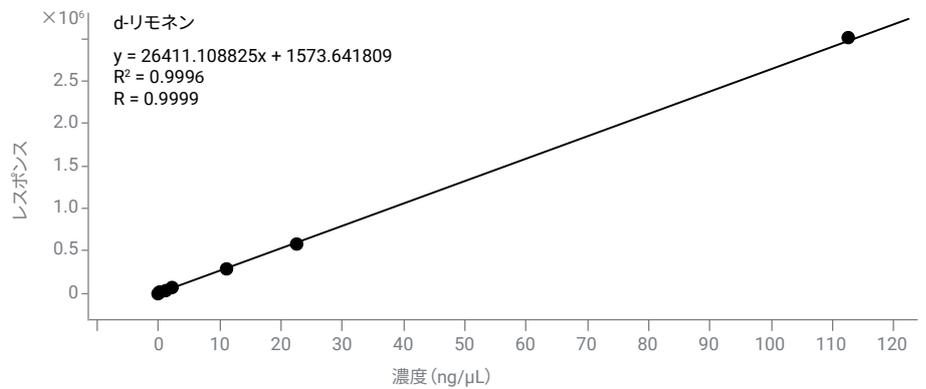


図 7. d-リモネン (0.0225 ~ 112.5 ng/μL) の検量線

PET サンプルの定量結果

検量線を用いて、3つのリサイクル PET サンプル中の3種類の化合物を定量しました。定量結果の概要を表4～6、クロマトグラムを図8に示します。3種類のサンプルでの定量結果の範囲は、アセトアルデヒドが474～975 µg/kg、ベンゼンが5.5～18.6 µg/kg、d-リモネンが0.42～3.21 µg/kgでした。

濃度計算の基準は次のとおりです。

$$5 \mu\text{L 中の量 (ng)} = \text{算出濃度 (ng/\mu\text{L})} \times 5 \mu\text{L}$$

$$\text{最終濃度 (\mu\text{g/kg})} = 5 \mu\text{L 中の量} / \text{サンプル重量}$$

表 4. 3つのリサイクル PET サンプル中のアセトアルデヒドの定量結果

サンプル	サンプル重量 (g)	アセトアルデヒド		
		算出濃度 (ng/µL)	5 µL 中の量 (ng)	サンプル中の濃度 (µg/kg)
S1	1.80	351	1,753	975
S2	1.62	240	1,201	740
S3	1.59	151	755	474

表 5. 3つのリサイクル PET サンプル中のベンゼンの定量結果

サンプル	サンプル重量 (g)	ベンゼン		
		算出濃度 (ng/µL)	5 µL 中の量 (ng)	サンプル中の濃度 (µg/kg)
S1	1.80	1.97	9.84	5.48
S2	1.62	6.03	30.1	18.57
S3	1.59	3.73	18.7	11.73

表 6. 3つのリサイクル PET サンプル中のd-リモネンの定量結果

サンプル	サンプル重量 (g)	d-リモネン		
		算出濃度 (ng/µL)	5 µL 中の量 (ng)	サンプル中の濃度 (µg/kg)
S1	1.80	0.150	0.750	0.42
S2	1.62	0.182	0.910	0.56
S3	1.59	1.02	5.11	3.21

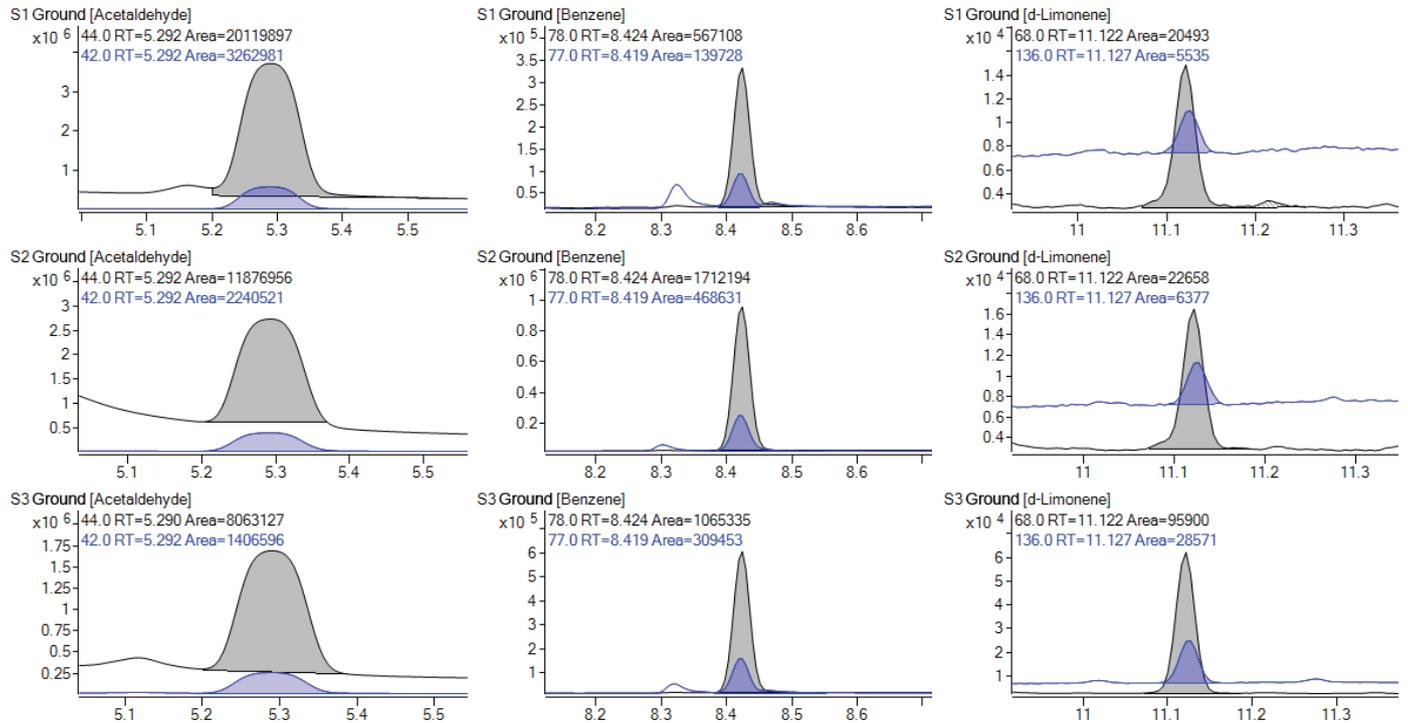


図 8. 3つのサンプル中の3種類の化合物の抽出イオンクロマトグラム

検出下限の決定

各化合物の最低濃度の標準溶液のレスポンスに基づいて、S/N 比を計算しました。定量下限 (LOQ) は S/N 10 で、検出下限 (LOD) は S/N 3 で決定しました。LOQ と LOD の結果を表 7 に示します。

結論

このアプリケーションノートでは、Agilent 8890/5977C GC/MSD と Agilent 7697 ヘッドスペースサンプリャによるアセトアルデヒド、ベンゼン、d-リモネンの定量分析について説明しています。このメソッドの利点は、完全自動化、高速分析、最小限のサンプル前処理です。この自動ワークフローソリューションにより、非常に優れた感度と検出下限（アセトアルデヒドで 0.034 ng/μL、ベンゼンで 0.002 ng/μL、d-リモネンで 0.006 ng/μL）を実現できました。直線性も優れており、3 種類すべての化合物で幅広い濃度範囲にわたり R² が 0.999 を超えました。3 つのリサイクル PET サンプルの分析による検出結果は、アセトアルデヒドが 474 ~ 975 μg/kg、ベンゼンが 5.5 ~ 18.6 μg/kg、d-リモネンが 0.42 ~ 3.21 μg/kg でした。

表 7.3 種類の化合物の LOQ と LOD

化合物	濃度 (ng/μL)	S/N	LOD (ng/μL)	LOQ (ng/μL)
アセトアルデヒド	0.300	26.79	0.034	0.112
ベンゼン	0.0245	30.68	0.002	0.008
d-リモネン	0.0225	10.39	0.006	0.022

参考文献

1. Benyathiar, P.; Kumar, P.; Carpenter, G.; Brace, J.; Mishra, D. K. Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: a Review. *Polymers* **2022**, 14(12), 2366.
2. U.S. FDA. Use of Recycled Plastics in Food Packaging (Chemistry Considerations): Guidance for industry. U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition. **2021**. <https://www.fda.gov/media/150792/download>.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE003125

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, January 21, 2025

5994-8063JAJP