容器包装材及び食品中の塩化ビニル モノマーの分析法

依 田 隆 一 郎

日本ゼオン(株)技術開発センター
(川崎市川崎区夜光 1-2-1)

Analytical Method for the Determination of Vinyl Chloride Monomer in Polyvinylchloride and in Foodstuffs

Ryūichirō YODA

Research and Development Center Nippon Zeon Co., Ltd.
(1-2-1 Yako Kawasaki-ku, Kawasaki-shi)

1 はじめに

塩化ビニルモノマー (VCM) の生理作用についてはこれまで主として麻酔作用が注目されていたにすぎなかったが、その毒性についての評価が最近になって比較的短期間のうちに明らかとなり、VCM に暴露した作業者に手指が白くなるレイノー現象、四肢の骨端が溶ける指端骨溶解症、門脈圧亢進、肝臓の血管肉しゅ(腫)などの健康障害が報告されてきた。さらに動物実験により VCM の発がん性の症例が確認されるに及び、大きな社会問題として注目されることとなった。

一方、昭和48年米国でポリ塩化ビニル (PVC) 製容器に充てんしたウオッカ、ジンなどの蒸留酒中に VCM を検出したとの報告がなされ、米国 FDA はこの事実を確認すると直ちに高濃度アルコール飲料に対しての PVC 製容器の使用を禁止するよう提案した¹⁾ ことにより、VCM は食品衛生上の問題としても注視されることとなった。

その後、VCM ががん原性物質であるとの研究結果が報告されるに及び、FDA では昭和50年9月に従来の既認可から申請方式に変更するという発表²⁾ を行い、現在その許可条件が検討されている。

FDA の一連の提案に対して、わが国の関係業界では PVC 製容器包装材中の残存 VCM 量の削減に努力し、昭和50年10月に塩ビ食品衛生協議会の PL 規格に 1 ppm 以下のものしか食品容器として使用できない旨明記され、直ちに実行に移されている。

この間、VCM の分析技術の進歩は著しく、FDA からの再三にわたる分析法の提示、各国研究機関による報告、そしてわが国においては塩ビ食品衛生協議会における検討結果の詳細な報告がなされている。

本稿は PVC 製容器包装材および食品中の VCM の分析法ならびに PVC 製容器からの VCM の食品への移行について、現在までの報告をレビューするものである。

2 容器包装材中の塩化ビニル モノマーの分析法

VCM は分子量 62.5, bp -13.9°C , 凝固点 -160°C の常温常圧下でエーテル様の快臭をもつ気体である³⁾。その物理的性状からみて VCM の定量にはガスクロマトグラフィーがもっとも適当な手段と判断できる。

PVC 製容器包装材中の残存 VCM を分析する場合、ポリマーおよび各種配合剤との共存状態にある VCM を分離、定量することになるため、ガスクロマトグラフィーに当たっての前処理の方法および共存物質がかならずしも一定でないため、ガスクロマトグラフィーのカラム充てん剤の選択が分析上重要なポイントとなる。

PVC 中の残存 VCM の分析法に関する報告が初めて世に出たのは VCM 問題の発端をつくった米国においてであり、昭和48年に主として PVC 製造メーカーにおける社内試験法というかたちで発表された^{4)~6)}。わが国においては49年7月に塩ビ食品衛生協議会における研究結果の発表⁷⁾ がはしりである。その後幾多の分析法が続々と発表され今日に至っている。その大部分は最終の測定にガスクロマトグラフィーを採用しているが、測定に至るまでの前処理に種々の方法がとられている。以下前処理法の分類により包装材料中の VCM の分析法を整理した。

ガスクロマトグラフィーにあたっての前処理のもっとも典型的な方法は溶解法である。これは PVC を良溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) 等に溶解し、その溶液を直接ガスクロマトグラフに注入し測定するというも

のである。この方法は VCM のホモポリマー、コポリマーを問わず、またペレット、粉末、フィルムおよび最終成型物に至るあらゆる形状の試料に適用可能な利点を有しており、多くの分析法に採用されている。しかし、この方法にはまったく問題がないわけではなく、次に挙げるようないくつかの欠点も無視し得ない。すなわち、1) 溶媒中の不純物がガスクロマトグラム上に妨害ピークとなって現れることがある。2) 試料の溶解に通常数時間、しばしば一昼夜を要する。3) 試料中の可塑剤など添加剤の影響で分析時間が長くなる。4) ガスクロマトグラフの注入部に残留したポリマーを除くため注入部の交換もしくは定期的な清掃が必要である、などであるが、先に挙げた利点はこれらの欠点を補って余りあり、わが国はもとより多くの国で公定分析法となっているゆえんである。

不揮発性物質中の揮発性成分の分析法として知られているヘッドスペース法は VCM の分析に応用できる。これは固体状もしくは溶媒に溶かした液状の PVC を容器に密封して平衡に達した気相を分析して試料中の VCM 濃度を求める方法として報告されている^{9), 10), 23)}。試料を PVC のガラス転移点(85°C)よりわずかに高い 90°C に 10 min 放置することにより平衡状態に到達する。ジメチルアセトアミド (DMAC) は比較的沸点が高く (bp 165°C) 相対的に蒸気圧が低いので、ヘッドスペース法に使用される典型的な溶媒である。ヘッドスペース法による VCM の検出限界は ppb のオーダーといわれており注目すべき方法ではあるが、いまだ報告例は少ない。

試料から VCM を熱脱着させ分析する方法(熱脱着法)も紹介されているが⁸⁾、試料として比表面積の大きな粉末もしくは薄いフィルム状が理想的とされており、ペレット、厚いフィルム、チューブ、容器等のバルキーな試料には推奨できない。

そのほか、特定のカプセルサンプラーを使用する方法⁸⁾があるが、熱脱着法同様あらゆる試料への適用は難しい。

以下、現在もっとも典型的な方法である溶解法による PVC 製容器包装材中の VCM の分析法を中心として、ヘッドスペース法、熱脱着法のおおのにつき詳述する。

2・1 溶解法

溶解法で使用する溶媒は次にあげる条件を備えていると理想的である。1) PVC に対して良溶媒であり、5% もしくは 10% の試料濃度で流動性があること。2) ガスクロマトグラフィーにあたり妨害となる不純物を含まないこと。3) 分析プログラムの障害とならない時間内でガスクロマトグラフのカラムより流出すること。4) 市販品に要求する純度のものがない場合、精製が容易であること。5) 実験室での取り扱いが容易かつ安全であること。6) 許容できる価格であること。

THF は過酸化物を形成しやすく大部分の市販品には酸化生成物と推定される不純物を含みガスクロマトグラフィーにおいて妨害となるが、これらは蒸留で容易に除去できるので過酸化物を除去したあと過酸化物を形成しない条件下で取り扱うかぎりにおいては上記条件をほぼ満足する。

DMAC も PVC の良溶媒であり、分析用の高純度試薬が容易に入手できるので使用できる。欠点は沸点が高くガスクロマトグラフィーでの保持時間が長くなることである。昇温によるカラムよりの追い出し時間の短縮化もしくはバックフラッシュ装置の採用が必要となってくる。また皮膚への浸透性および激しい刺激性があるので取り扱いには注意が必要である。

ジメチルホルムアミド (DMF) は THF より溶解性は低いが PVC の良溶媒であり使用できる。DMAC 同様沸点が高い皮膚への浸透性、刺激性がある。

日本薬学会の衛生試験法⁹⁾ および塩ビ食品衛生協議会法^{7), 10), 11)}はいずれも溶媒として THF を採用している。ガスクロマトグラフィー用カラム充てん剤としては当初 Ucon oil LB-550 X, Silicone DC-550, PEG-20 M を用いていたが、その後 PVC 製容器を対象とした分析においてカラム充てん剤の選択が適切でないと、容器の成型時に生成すると推定される妨害物質のために実際の存在量よりも過大な値が得られることが明らかとなり、塩ビ食品衛生協議会法はカラム充てん剤を Ucon oil LB-550 X, TCP, および Chromosorb 104 に変更した¹¹⁾。このようにカラム充てん剤の選択は PVC 製容器包装材中の VCM の分析にあたり特に重要な問題であるといえる。

米国 FDA の分析法¹²⁾は THF を溶媒とする場合には Chromosorb 104 を、DMAC の場合には Porapak S を採用している。後者においては溶媒の追い出しにバックフラッシュ装置を使用している。FDA 法の特徴は 1) カラム充てん剤としていずれも吸着タイプを採用している、2) 定量に用いる標準溶液は PVC の溶解に使用する溶媒と同一のもので調製している。3) ガスクロマトグラムの S/N 比が 5 をもって検出限界としている、などである。

叶多は PVC 溶解用溶媒として種々検討の結果、THF と DMAC が最適であり、カラム充てん剤としては分配タイプの Ucon oil LB-550 X, ジメチルスルホラン, Ucon oil 50 HB 2000, Silicone DC-550, DEGS などを検討し前記 2 種が、吸着タイプとして Chromosorb 104, Porapak T, Q, Nなどを検討し、Chromosorb 104 が最適と報告している¹³⁾。そしてガスクロマトグラフィーでの VCM の定性には 2 種類以上のカラム充てん剤を用いて VCM 標準溶液との照合が必要であり、かつそのカラムとしては分配および吸着の両タイプを採用すべきであるとしている。

表-1 溶解法による PVC 中の残存 VCM の分析

溶 媒	カラム充てん剤の種類	定 量 法 (標準液または内部標準物)	定量限界 (ppm) (検出限界)	文 献
DMAC	1) Porapak S 80/100, 1.8 m 2) 10% UCW-98 Silicone/Anakrom SD 70/80, 3 m	内部標準法 (<i>n</i> -ペンタン)		4)
THF	1) 10% OV-225/Chromosorb W 80/110, 6.6 m 2) UCW-98 および TCEP も使用可	内部標準法 (2-メチル-ペンタン)	2	6)
THF	1) 25% PEG-20 M/Chromosorb W-AW, 3 m 2) 10% Ucon oil LB-550 X/Anakrom SD, 3 m 3) 10% SDC-550/Gasport A, 3 m	絶対検量線法 (エタノール標準液)	1	7), 9)
DMAC	1) Porapak QS 100/120, 0.6 m+Scrubber 2) 20% OV-101/Anakrom A 80/90, 3 m	絶対検量線法	1	19)
THF	(20% Carbowax 20 M/Firebrick 30/50+20% Silicone oil 200/Firebrick 30/50) 等量混合物 7.8 m	絶対検量線法	(0.5)	20)
THF	16.7% TCEP/Chromosorb W-AW 70/80, 4.8 m	内部標準法 (臭化エチル)	1	21)
THF	20% TERGITOL E-35/Chromosorb W-AW 60/80, 6 m	絶対検量線法	(0.2)	22)
THF DMAC	Chromosorb 104 60/80, 3 m Porapak S 60/80, 1.8 m	絶対検量線法 (THF, DMAC 標準液)	1 (0.3)	12)
THF もしくは DMAC	1) Chromosorb 104 80/100, 2 m 2) 20% Ucon oil LB-550 X/Chromosorb G 80/100, 4 m 3) ジメチルスルホラン	内部標準法(<i>n</i> -ペンタン)		13)
THF	1) 15~20% Ucon oil LB-550 X/ケイソウ土 80/100, 2~3 m 2) Chromosorb 104 80/100, 1.5 m	絶対検量線法 (エタノール標準液)	1	14)
THF	15% Carbowax 1540/Chromosorb W-AW 60/80, 3.75 m	内部標準法(塩化 <i>i</i> -ブ ロピル)	100	17)
THF	25% Tritolylphosphate/Chromosorb P 80/100, 1.8 m	内部標準法(エチルホ ルメート)	2	17)
EDC	3% Carbowax 20 M/Chromosorb G AW DMCS 80/100, 5.5 m	絶対検量線法(EDC 標準液)	1.5	37)

この結果は50年12月に出された厚生省環境衛生局長通知に記載の分析法¹⁴⁾に反映されており、カラム充てん剤として Ucon oil LB-550 X および Chromosorb 104が併記されている。タイプの異なる充てん剤の選定は、妨害物質の予測が困難な PVC 製容器包材のような試料を対象とする分析法としては、もっとも適切であると考えられる。

プロパン、脂肪族エステル、ポリプロピレン、エタノール、エタンなどの酸化によって生成し、また PVC フィルムおよびレザの製造過程で発生するガス中にも存在するアセトアルデヒドは妨害物質の中でもっとも存在度が高いので、低濃度の VCM の定量にあたってはアセトアルデヒドの妨害の除去が重要である。Krishen らはこれを亜硫酸水素ナトリウムとガラスウールの混合物のプレカラムで除去し、Porapak Q をカラム充てん剤として VCM を分析している³⁸⁾。

THF は経時により変質して VCM の妨害物質を生成

するので PVC の溶媒として適当でなく、二塩化エタン(EDC)が最適であるとする報告がある³⁷⁾。THF より PVC の溶解性に劣り2%濃度溶液として測定するので、定量限界は 1.5 ppm と高い。

これまでに報告されているカラム充てん剤および溶媒の種類を表-1 にまとめた。

2.2 ヘッドスペース法

この方法は食品中の VCM の分析法として広く用いられている。

低濃度においては気体層と液体あるいは固体中の VCM 濃度の比は一定の分配係数に依存しており、気体層の分析と分配係数の適用により液体あるいは固体中の濃度が計算で求められる。

Berens によればガラス状のポリマー中の気体の溶解性はヘンリーの法則に従う¹⁵⁾。すなわち PVC をガラス転移点(85℃)以上に置くと、PVC 中の残存 VCM は PVC と気体層との間で平衡状態を形成する³⁹⁾。

表-2 ヘッドスペース法による PVC 中の残存 VCM の分析

溶 媒	温 度 (°C)	容 器	カラム充填剤の種類	定量限界 (ppm)	文 献
DMAC	40	23 ml ブチルゴムせん	5% Carbowax 20 M/Chromosorb 101-Chromosorb WAW DMCS 50/50, 3 m		16)
THF	30	25 ml	25% DIDP-0.5% 'Atpet' 80/Diatomite, HMDS 60/72, 2 m	0.5	17)

DMAC は沸点が高く、蒸気圧が低いので、ヘッドスペース法を適用する場合の溶媒として最適である⁹⁾。

試料 0.5 g を 23 ml のアルミニウム製シールを付けたブチルゴム製せん付きガラスびんに入れ、DMAC 5 ml を加えて溶解する。試験溶液および DMAC で調製した標準溶液を 40°C に一晩放置後、ヘッドスペース部のガス 0.5 ml をガスクロマトグラフで分析する¹⁶⁾。

同様に THF を溶媒とする方法もある¹⁷⁾。VCM が残存していない PVC を THF に溶解し、これに THF で調製した VCM 標準液を添加して VCM 量が 0~400 μ g の範囲となるよう標準液を作成し、30°C 恒温に 1 hr 放置後、ヘッドスペース部のガスを分析する。定量は 0.5~2000 ppm の広い濃度範囲で可能であり、0.2 ppm において $\pm 10\%$ の精度である。THF 中に存在する不純物の除去に留意すれば有用な方法であるといえる。

ガスクロマトグラフィーで使用するカラム充填剤を表-2 に示す。

いずれも試料を溶媒に溶解するので、あらゆる形状の試料に適用が可能である。

2.3 熱脱着法

PVC 中の VCM は 150°C に加熱することによって 100% 脱着する⁹⁾。

図-1 は残存 VCM 量の低い PVC を用いたときの熱脱着後のガスクロマトグラムを示す。

この試料の定量値の再現性は 0.26, 0.29, 0.29 ppm であり、脱着が完全に行われているかどうかの証明のため、一度試験した試料を再度 15min 加熱したところ、2 回目の脱着量はポリマー中の残存濃度換算で 0.0027 ppm

となり、第 1 回測定値の 1% 以下であった。測定後再びガスクロマトグラフの状態が平衡に達し、再び次の測定が可能となるまでの時間は約 22min である。検量線は標準ガスの注入で容易に作成できる。別の試料での再現性は 7.78, 7.37, 7.80, 7.17, 7.39 ppm であり、ヘッドスペース法で測定した結果 7.03, 7.02 ppm とよく一致した。

試料は比表面積の大きな粉末状もしくは薄いフィルム状のものが理想的であり、チューブ、容器等のバルキーな試料には適当でないと考えられる。

あらゆる形状の試料に適用できるよう空気流通下で PVC 中の VCM を強制的に追い出し定量する方法も紹介されている⁹⁾。DMAC に溶解した試料を密閉容器に入れ、空気を流通させる。VCM および一部気化した DMAC は効果的に Chromosorb 102 に保持される。つぎにこれを 70°C に加温すると VCM のみが脱離し、活性炭に吸着する。これを 300°C に加熱した注入口に置き、熱脱着させてガスクロマトグラフへ導入する。

活性炭から二硫化炭素に溶解させて、これを分析に供する方法もある²⁴⁾。検出限界は 1 ppb であり、GC-MS 法に匹敵し、かつ簡便である。

熱脱着させた VCM を赤外分光光度計で定量する方法がある¹⁸⁾。1610 cm^{-1} の炭素-炭素二重結合の特性吸収帯の吸光度と PVC 中の VCM 量とは 100~390 $\text{N cm}^3/\text{kg}$ の範囲で相関性があることを利用したものであるが、定量限界が 100 ppm と高く、かつ測定対照となる試料が粉末状と限定されるので一般的に使用しうる方法とは言い難い。

3 食品中の塩化ビニルモノマーの分析法

PVC 製容器に入れた食品の種類は非常に多岐にわたっているため、食品中に溶出した極微量の VCM を分析するにあたっては妨害物質が共存している可能性を充分考慮しなければならない。したがって、ここでもっとも実用的な方法はガスクロマトグラフィーであり、妨害共存物質の判別ならびに補正には 2 種類以上のカラム充填剤による測定もしくはガスクロマトグラフィー-質量分析法 (GC-MS 法) を併用すべきであると考えられる。

PVC 製容器に直接接触する食品には各種のものがあるが、その形態によってアルコール飲料、食酢、食用油の一部のように直接試料をガスクロマトグラフに注入で

図-1 熱脱着法による PVC 中の残存 VCM の分析

きるものと、大部分の食用油、しょう油、ソース、マーガリンなどのようにあらかじめ何らかの前処理を必要とするものに分類できる。

ガスクロマトグラフへ直接注入できない食品の前処理法としては、密閉したガラスびんに試料をとり、一定時間加熱してガラスびん中の空間部分のガスをガスクロマトグラフで測定するヘッドスペース法、食品を溶媒に溶解または分散させたのち蒸留する蒸留法、窒素あるいは空気などを通気して追い出す通気法、VCM を溶媒に抽出する抽出法などがある。

3.1 直接注入法

この方法で分析できる食品は清酒、しょうちゅう、ウィスキー、みりん等のアルコール飲料および食酢である。食用油、ソース、しょう油についてもガスクロマトグラフのカラム充てん剤を適切に選べば直接導入も可能であり、

FDA の試験法には採用されている。なお、食品類似溶媒である3%酢酸、20%および50%アルコール、*n*-ヘプタン、水などの分析に適用可能なことはいうまでもない。

直接注入法は試料を5~10 μ l マイクロシリンジに採取し、これをガスクロマトグラフへ注入するだけの操作で50 ppb の定量限界でVCM の定量が可能であるため、極めて簡便ではあるが、以下に列挙する問題点に留意しておく必要がある。

1) 食品中の高沸点成分がガスクロマトグラフのカラム内に滞留して経時により分離能の低下を来とし、カラム充てん剤の寿命を著しく短縮させる。また、付随して検出器を汚染し、ノイズの原因となる。

2) 食品中の不純物がVCM と同じ保持時間にピークを描き、すなわち疑似ピークとなる可能性が高いので、VCM と推定されるピークを検出した場合には、かなら

表-3 食品および食品類似溶媒中のVCM の分析実施例

食 品 (類似溶媒)	ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ 測 定 条 件
水 3% 酢 酸	カラム: 10% Carbowax 20 M/Chromosorb W (HP) 100/200 ガラス製, 1.8 m, 70°C で 4 min. 一昇温 70~150°C (30°C/min)—150°C で10 min. VCM の保持時間: 1~2 min に現れるよう He 流量を調整。
<i>n</i> -ヘプタン	カラム: 20% OV-101/Anakrom A 80/90 ガラス製, 1.8 m, 60°C で 4 min—昇温 60~175°C (30°C/min)—175°C で 10 min. VCM の保持時間: 1~2 min に現れるよう He 流量を調整。
食 用 油	カラム: Chromosorb 104 60/80 ステンレススチール製, 3 m, 100°C で 6 min—昇温 100~200°C (30°C/min)—200°C 30 min. VCM の保持時間: 3~4 min に現れるよう He 流量を調整。

表-4 直接注入法による食品および食品類似溶媒中のVCM の分析

試 料	カ ラ ム 充 て ん 剤 の 種 類	検 出 限 界 (ppb)	文 献
アルコール溶液	10% Ucon oil LB-550 X/Anakrom SD 70/80, 3 m+10% Carbowax 1500/Anakrom SD 70/80, 3 m		30)
アルコール飲料	1) 3% XE-60/Chromosorb W (HP) 100/120, 3.6 m 2) 5% OV-101/Chromosorb W (HP) 100/120, 2.1 m		31)
エタノール, 水, 酢酸	10% Carbowax 20 M/Chromosorb P, 1.8 m	20	20)
<i>n</i> -ヘプタン	20% Dow Corning 200 Silicone oil/Firebrick 60/80, 1.8 m	20	20)
水 溶 液	1) 10% Mannitol/Chromosorb W AW 60/72, 2.1 m 2) 10% E-301/Chromosorb W AW 60/72, 3 m	20	17)
酢 アルコール飲料	1) 5% OV-101/Chromosorb W (HP) 100/120 2) 5% OV-210/Chromosorb W (HP) 100/120 3) 10% Apiezon M/Chromosorb W AW 60/80 4) Porapak Q 80/100 いずれも長さは 1.8 m	10	25)
アルコール溶液	1) 10% Carbowax 20 M/Chromosorb P AW DMCS 60/80, 1.8 m 2) 30% Carbowax 1500/Chromosorb W 80/100, 1.8 m	50	5)
水, 3%酢酸 50%エタノール	10% Carbowax 20 M/Chromosorb W (HP) 100/120, 1.8 m	50	29)
<i>n</i> -ヘプタン	20% OV-101/Anakrom A 80/90, 1.8 m	50	29)

ずカラム充てん剤の種類を変えて測定する。

米国FDAの分析法^{12), 29)}は参考となるところが多いので紹介しておきたい。食品類似溶媒である 50% エタノール, 3% 酢酸, *n*-ヘプタンなどはそのまま直接注入するが、植物油の場合はガスクロマトグラフの注入口において完全にかつ再現性良く VCM を気化させることができない。注入口温度を 200°C 以上にすると油が部分的に分解しクロマトグラムが汚くなる。これら問題点を解決するため等容量の THF で油を希釈してから注入すると、再現性あるピークを与えかつ VCM の感度は等量の油の場合と比較して約 2 倍である。定量は検量線で行うが、標準溶液の調製は同組成の溶媒を使用する必要があるとしている。ガスクロマトグラフの測定条件を表-3に示す。

この分析法による検出限界は 15 ppb, 定量限界は 50 ppb である。定量限界以下の数値を表示する場合には GC-MS 法のような補助手段による定性が必要としている。

塩ビ食品衛生協議会では先にあげた問題点に留意すればアルコール飲料および食酢のみならず食用油、ソースおよびしょう油も直接注入法が可能としているが、食用油の長期保存したものや紫外線照射したものは妨害物質の生成が認められるのでカラム充てん剤の選択には慎重を要すると警告している¹¹⁾。

直接注入法による分析例を表-4にまとめた。

3.2 ヘッドスペース法

この方法は、植物油を対象とした場合、密閉したガラスびんに油をとり、一定時間定温に加熱してガラスびん

中のヘッドスペースのガスをガスクロマトグラフで測定し、その値から油中の VCM 量を算定するというもので、定量に使用する検量線は VCM の標準溶液を分析対象と同種類のガラスまたはかん容器入り油で所要の VCM 含有量に希釈し、同様の操作でヘッドスペース中のガスの VCM 量を定量して作成する。

植物油は 75°C において試料中の約 18% の VCM がヘッドスペース部へ移行する²⁵⁾。±1°C の変化で VCM の濃度変化は ±0.3% である。平衡状態には急速に到達し、5~120 min の間では濃度は一定に保たれる。VCM のエタノール標準液の添加により調製した 50 ppb から 20 ppm の濃度範囲で検量線は直線性を示し、この際添加する 5~50 μ l のエタノールはヘッドスペース部の VCM 量には影響しない。ヘッドスペース部の 1 ml を採取し、分析したときの検出限界は 5~10 ppb である。

イタリアの衛生法規²⁹⁾は移行試験により容器中の残存 VCM 量を規制している。試験片を 50% エタノール溶液に浸せきし、5°C で 24 hr 接触させた後、溶出液を直ちに 10 ml とり密せんできるバイエルびんに移し密せん後、44°C に 2 hr 放置し、そのヘッドスペース部のガス分析より溶出量を求める。検量線は 50% エタノール中に VCM を吹き込み VCM 標準原液とし、順次希釈して 0.5, 0.2, 0.1, 0.05 ppm の VCM 溶液を調製し、試験溶液と同様に温度設定してヘッドスペース部に揮散してくる VCM を測定し検量線を作成する。

ヘッドスペース法による分析例を表-5にまとめた。

3.3 蒸留法

本法は食品を蒸留用フラスコ内に採取し、エタノール

表-5 ヘッドスペース法による食品および食品類似溶媒中の VCM の分析

試料	試験条件	カラム充てん剤の種類	検出限界 (ppb)	文献
植物油	75°C, 20 min	1) 5% OV-101/Chromosorb W (HP) 100/120 2) 5% OV-210/Chromosorb W (HP) 100/120 3) 10% Apiezon M/Chromosorb W (AW) 60/80 4) Porapak Q 80/100 長さはいずれも 1.8 m	5~10	25)
50%エタノール	44°C, 2 hr	1) Alcomid 2) Carbowax/Teflon	50	26)
油脂	50°C, 30 min	15% Ucon oil LB-550 X/Chromosorb W (HP) 100/120, 4 m		27)
Foodstuff		SE-30	0.87 μ g/ml	28)
水		30% SE-52/Gas Chrom Q 80/100, 7.5 m		21)
大豆油 アルコール飲料	40°C, 1 晩	5% Carbowax 20 M/Chromosorb 101-Chromosorb W (AW), DMCS 50, 3 m		16)
水	30°C, 1 hr	25% DIDP+0.5% 'Atpet' 80/'Diatomite' C HMDS 60/72, 3 m	1	17)
大豆油	50°C, 1 hr	15% Polypropylene glycol/Chromosorb W (AW) 60/80, 2 m		32)

① ウォーターバス ④ ドライアイス-エタノール浴
② 丸底フラスコ (容量100ml) ⑤ VCM捕集管
③ 冷却管 (容量約30mlの試験管)

図-2 食品中の VCM 蒸留-捕集装置

あるいはアセトンなど適当な溶媒に溶解もしくは懸濁状態として水浴上で加熱しながら蒸留し、食品中の VCM を溶媒と一緒にあらかじめドライアイスエタノール浴中に冷却した捕集管に捕集し、その捕集液をガスクロマトグラフを用いて分析する方法である^{10), 11)}。この方法はすべての食品に適用が可能である。装置図を 図-2 に示す。

定量はあらかじめピーク高さまたはピーク面積と VCM 量との関係をグラフ上にとり、直線関係にあることを確認のうえ、比較に用いる VCM 標準溶液と試料溶液とを同一条件で測定し、次式により試料中の VCM 濃度を算出する。

表-6 ガスクロマトグラフ測定条件の実施例

機 種	島津ガスクロマトグラフ GC-6A 型
検 出 器	水素炎イオン化検出器
カ ラ ム	ステンレス製またはガラス製 3 mm φ × 3 m
カラム充てん剤	液 相 Ucon oil LB-550 X, 10% 固定相 Diasolid M, 80/100
温度 注 入 部	150°C
カ ラ ム 部	50°C
検 出 部	150°C
キャリアーガス	窒 素
流 量	約 50 ml/min
水 素 圧	0.4 kg/cm ²
空 気 圧	1.0 kg/cm ²
感 度	10 ⁴ (MΩ) × 8(×0.01 V)
記録計のフルスケール	1 mV
チャートスピード	20 mm/min
注 入 量	10 μl
保持時間	VCM が (100 ± 20) sec 程度

$$C = \frac{\left(\frac{H_x}{H_s}\right) \times C_s \times V}{W}$$

C : 試料中の VCM 濃度 ppm (wt/wt)

H_x : 試料捕集溶液のピーク高さまたはピーク面積

H_s : 標準溶液のピーク高さまたはピーク面積

C_s : 標準溶液の VCM 濃度 ppm (wt/vol)

V : 捕集溶液量 (ml)

W : 試料の重量 (g)

本法の定量限界は 0.05 ppm である。

ガスクロマトグラフの測定条件を 表-6 の実施例にて示す。

蒸留の際の留出速度により VCM の捕集効率が影響されるので、既知量の VCM を試料に添加し回収実験を行い、蒸留条件を設定しておかなければならない。

3.4 通気法

この方法は蒸留法同様塩ビ食品衛生協議会で開発した分析法である^{10), 11)}。

適当量の希釈溶媒を入れた 50~100 ml のインピンジャーに試料 20g を混合し、80°C の水浴上で加熱しながら窒素ガスを流量 60 ml/min で通気し、VCM を追い出す。これをあらかじめ冷媒中で冷却してあるエタノール 20 ml を入れた VCM 捕集管に捕集し、この捕集液をガスクロマトグラフを用いて分析する。図-3に示す装置を使用する。

マーガリンのような固形試料の場合のようにインピンジャー中の試料は完全に溶解していなくとも、窒素ガス

① 均圧管 ② スクリューコック
③ 流量計 (フローメーターあるいはオリフィス流量計50~100ml/min計量用)
④ 還流冷却器 (25φ×160)
⑤ インピンジャー (32φ×250吹き込み管先端の内径が約0.5mmのもの、またはガラスろ過器になっているもの)
⑥ ウォーターバス
⑦ VCM捕集管 (容量約20mlの試験管)
⑧ ドライアイス-エタノール浴
⑨ VCM捕集用吹き込み管 (内径3~5mmのガラス管で先端の内径を約1mmにしばったもの)

図-3 食品中の VCM 通気-捕集装置

を通気した状態で不溶物が分散し、かくはんされていれば適用できる。

食品の種類を問わずガスクロマトグラフへの供試液はエタノール溶液となるので、食品ごとにカラム充てん剤を選択したり測定条件を変更する等の複雑な手順を必要としないので非常に優れた方法といえるが、水浴温度、時間、通気流量等の条件により定量値がばらつく。添加回収実験により実験条件を厳密にはあくしておく必要がある。

前述したように、食用油は酸素、光、熱などによりガスクロマトグラム上に VCM 疑似ピークを発生させることがある。誤った結論へ導かないためにも、妨害物質を分離するためのカラム充てん剤の選択には特に注意を要する。塩ビ食品衛生協議会ではかん入り食用油をポリエチレン製容器に充てんし、7 日間の暴露試験を施したものについて各種充てん剤による VCM 疑似ピークの分離を検討した¹¹⁾。通気法による処理後、分離能を調べた結果を表-7 に示す。

図-4, 5 にクロマトグラム例を示す。

これらのデータは疑似ピークを VCM と誤認しないためにカラム充てん剤の選択を慎重に行うか、GC-MS 法その他の分析方法を併用して確認する必要があることを示唆している。

表-7 各種カラム充てん剤による食用油中の VCM 疑似ピークの分離

カラム充てん剤の種類	mesh	カラム長	分離性能
Ucon oil LB-550 X 10%/Chromosorb W-AW	60~80	2 m	可 能
Porapak N	60~80	2 m	可 能
PEG-20 M 25%/Shimalite	60~80	2 m	不 可 能
Silicon DC-550 15%/Chromosorb W-AW	60~80	2 m	不 可 能
TCP 15%/Diasolid M	60~80	2 m	性能悪い

(1) カラム充てん剤; SDC-550

図-4 暴露試験後の食用油のガスクロマトグラム

(2) カラム充てん剤; Ucon oil LB-550 X

図-5 暴露試験後の食用油のガスクロマトグラム

3.5 抽出法

オランダの衛生法規³²⁾は前述のイタリア同様、移行試験により PVC 製容器中の残存 VCM 量を規制している。分析は15%エタノールと接触させ所定の時間を経過した試料溶出液を *m*-キシレンと混ぜ、キシレンに抽出した VCM をガスクロマトグラフで測定する方法をとっている。具体的には溶出液 250 ml をフラスコにとり、これに *m*-キシレン 25 ml を加え、回転子を入れ、密せんする。次いでこれを液体がお互いに混ざらない程度の速度でかくはんする。室温で 1 hr かくはん後、キシレン層 1 μ l を供試液とする。

Ernst らは同様の方法で食品中の VCM を *m*-キシレンで抽出し、ハロゲン化合物に選択的な Hall detector により nanogram 量の VCM を定量している³³⁾。

水、3%酢酸および 8% エタノールといった食品類似溶媒 160 ml に *n*-ヘプタン 15 ml を加え、密閉系で所定の温度に加温する。所定の時間後常温に冷却して激しく振とうし、VCM をヘプタン層に移し、これをガスクロマトグラフ供試液とする方法²²⁾も報告されている。水層、有機溶媒層、ガス層の VCM の分配率は一定である。食品類似溶媒中 0.5 ppm の VCM 濃度のときの分配率を表-8 に示す。

表-8 食品類似溶媒-*n*-ヘプタン-ヘッドスペース間の VCM の分配比

食品類似溶媒	水	3%酢酸	8%エタノール
分配層			
ヘッドスペース層	0.05	0.03	0.03
<i>n</i> -ヘプタン層	7.7	5.2	4.0
水層	1.0	1.0	1.0

4 塩化ビニルモノマーの食品への移行について

昭和48年初めに米国における PVC 製容器に充てんしたウオッカ、ジンなどの蒸留酒中に VCM を検出したとの報告に端を発した容器から食品への移行問題は、その後 Daniels と Proctor による移行試験³⁴⁾ および辰濃による食品および食品類似溶媒を用いての移行試験³⁵⁾, Van Esch らの研究³⁶⁾, Williams らによる食品分析結果の発表³⁷⁾などがあり、容器材質中の残存 VCM 量と食品への VCM 移行量との関係が明らかになってきた。

Daniels らの報告によれば、食品および食品類似溶媒を用いた溶出試験において、いずれの溶出液を用いても容器材質中の VCM が 1 ppm 以下ならば溶出液中に VCM は検出されない(表-9)。

辰濃は清酒、しょう油、食用油を用いての 50℃ における溶出試験では、材質中の残存 VCM が 2 ppm 以下ならば 4 週間後においても食品中には VCM は検出されなかったと報告している(表-10)。

以上の結果は PVC 製容器中の残存 VCM 量を 1 ppm 以下とすれば食品中の VCM は検出されないレベルになることを示している。

このような実験事実に基づき、わが国においては50年10月以降塩ビ食品衛生協議会において容器材質中の残存 VCM 量を現在の分析技術における定量限界以下、すなわち 1 ppm 以下とするよう自主規制している。

表-9 PVC 製容器からの VCM の溶出試験 (1) 72°F

Solvent	Bottle	ppm VCM in compound	ppm VCM in contents			
			3 mos.	6 mos.	9 mos.	12 mos.
Water	16-oz. oval	10	0.03	0.09	0.07	0.11
Water	2-oz. cylinder	< 1	ND	ND	ND	
8% Ethanol	16-oz. oval	392	2.90	3.00	3.20	5.28
8% Ethanol	16-oz. oval	10	0.08	0.05	ND	0.15
8% Ethanol	2-oz. cylinder	< 1	ND	ND	ND	
50% Ethanol	16-oz. oval	392	4.90	4.70	6.02	8.18
50% Ethanol	16-oz. oval	10	0.11	0.16	0.20	0.20
50% Ethanol	2-oz. cylinder	< 1	ND	—	ND	
3% Acetic acid	16-oz. oval	392	2.40	1.90	3.20	4.83
3% Acetic acid	16-oz. oval	10	0.06	0.06	0.06	0.10
3% Acetic acid	2-oz. cylinder	< 1	ND	ND	NC	
n-Heptane	16-oz. oval	392	3.90	4.90	4.40	7.63
n-Heptane	16-oz. oval	10	0.07	—	0.19	0.28
n-Heptane	2-oz. cylinder	< 1	ND	ND	ND	
Soya oil	16-oz. oval	392	2.70	4.80	6.45	7.53
Soya oil	16-oz. oval	10	0.065	0.115	0.15	0.26
Soya oil	2-oz. cylinder	< 1	ND	ND	ND	
Cottonseed/soya	16-oz. oval	392	2.10	4.25	6.60	8.04
Cottonseed/soya	16-oz. oval	10	0.03	0.095	0.107	0.27
Cottonseed/soya	2-oz. cylinder	< 1	ND	ND	ND	
ND—Nondetectable						

表-10 PVC 製容器からの VCM の溶出試験 (2) 50°C

材質中の VCM量 (ppm)	溶出溶媒 または食品	溶温 出度	7日	14日	28日
1.7	20%EtOH	50°C	ND	ND	ND
	50%EtOH	"			
2.4	20%EtOH	"	ND	ND	0.05
	50%EtOH	"	0.05	0.06	0.11
	清 酒	"	ND	ND	ND
2.8	食 用 油	"	ND	ND	ND
	しょう油	"			
	清 酒	"			
5.0	20%EtOH	"	ND	0.06	0.10
	50%EtOH	"	0.05	0.08	0.13
	食 用 油	"	ND	0.05	0.07
	しょう油	"	ND	ND	0.05
9.0	20%EtOH	"	0.16	0.19	0.21
	50%EtOH	"	0.10	0.15	0.24
	食 用 油	"	0.06	0.09	0.11
	しょう油	"	ND	0.08	0.10

ND—Nondetectable

5 塩化ビニルモノマー分析上の問題点

ガスクロマトグラフィーによる VCM の定量法としては標準溶液使用による絶対検量線法が最適と考えられる。一般に内部標準法の方が定量精度において優れているといわれているが、種々雑多な PVC 製品あるいは食品を分析対象とする場合、内部標準法を採用すると VCM のみならず内部標準物質についても試験物質中の不純物のピークとの分離を考慮しなければならないので、組

成が一定の試料を対象とするルーチンワークの分析には適しているが、広く一般に使用するには不相当である。

絶対検量線法による定量の精度は標準溶液の調製法、保存法および取り扱い方のいかににかかっているといっても過言ではない。標準溶液の調製法については塩ビ食品衛生協議会の資料^{10), 11)} にその詳細が記されている。ここでは標準溶液の取り扱いが分析精度上いかに重要であるかを具体的実験事実をもって提示してみたい。

VCM は通常の有機溶媒に溶けるので、標準溶液調製のための溶媒としてはガスクロマトグラフィーにおいて VCM と明確に分離するものであればどれでもよい。しかし、VCM の妨害となる不純物を含まず、市販品がそのまま使用でき、作業性が良い溶媒となるエタノールが最適である。

VCM は沸点が -13.9°C と低いので、1 ppm (wt/vol) 程度のエタノール溶液でも室温で開封して取り扱うと VCM が揮散して濃度が減少する。したがって標準液の取り扱いにあたっては開封時の温度、使用時の気密性などに充分留意する必要がある。

標準溶液はガラスアンプルに封入し、フリーザー等の冷暗所に保存する。この状態では少なくとも数か月間は安定である。ゴムせん付き容器に保存する場合はフリーザー等の冷暗所に置くことはもとよりであるが、空間部をできるだけ少なくしなければならない。シリコーンゴムせんを使用するとゴムより不明成分が溶出してくることがあり、保存中に VCM 濃度が見掛け上増加することがあるので充分な注意を要する。このような場合にはあらかじめエタノール中に一昼夜以上浸せきしたシリコーンゴムせんを使用するとよい。

1 ppm (wt/vol) の VCM 標準溶液をシリコーンゴムせん付き容器に入れ、保存温度を変えて濃度の経時変化をみた結果を図-6 に示す。室温での減量が著しく、冷蔵庫ないしフリーザーで保存した場合には 1 週間程度の保存は可能であるといえる。

標準溶液を入れた容器の空間率も経時変化に影響を及ぼす。1 ppm (wt/vol) の標準溶液をガラスアンプルおよびブチルゴムせん付きバイエルびんに入れ、室温および

図-6 シリコーンゴムせん付き容器入り VCM 標準溶液の経時変化

表-11 VCM 標準溶液の経時変化
元の VCM 濃度は 1.00 ppm(wt/vol)

容 器	保 存 条 件	1 か月		3 か月		6 か月	
		測定値	平均	測定値	平均	測定値	平均
ガラス製アンプル	室温	50%以下充てん	0.98 1.02	1.00	0.94 1.00	0.97	0.98 1.01
		70%以上充てん	1.02 0.98	1.00	1.00 0.98	0.99	1.02 1.00
	-20°C	50%以下充てん	1.00 1.02	1.01	0.96 1.01	0.98	1.00 0.99
		70%以上充てん	0.95 1.04	1.00	0.99 1.02	1.01	1.01 0.99
ブチルゴムせん付きバイエルびん	室温	50%以下充てん	0.84 0.91	0.87	0.93 0.91	0.92	0.92 0.93
		70%以上充てん	0.95 0.96	0.96	0.91 0.97	0.94	0.98 0.98
	-20°C	50%以下充てん	0.96 0.88	0.92	0.93 0.94	0.93	0.96 1.00
		70%以上充てん	0.99 0.99	0.99	1.00 0.98	0.99	0.95 1.00

-20°C に 6 か月間放置したときの濃度の経時変化は表-11 に示すように容器に 70% 以上充てんし、 -20°C で保存したものは 6 か月後も安定している。

検量線作成のため標準溶液をマイクロシリッジに採取するときには、容器を密せんしたまま充分振とうし、ヘッドスペース部分のガスを溶解後、ゴムせんを通して採取することが肝要である。

VCM の分析法についてはこれまで紹介してきたように多くの報告がなされているが、定量限界あるいは検出限界について厳密な定義づけを行って報告している例はきわめて少ない。

前述したように米国 FDA の試験法はこの点ははっきりしており、ガスクロマトグラム上 S/N 比 5 を検出限界と定義づけており、これは容器材質の場合 0.3 ppm、食品の場合は 15 ppb に相当する。

塩ビ食品衛生協議会では VCM 含量 1.1 ppm の容器材質のガスクロマトグラム上のピーク高さは約 10 mm であり、10 回繰返し測定時の標準偏差率は 12% であることから、定量限界は 1 ppm が妥当であり、また FDA 同様検出限界を S/N 比 5 のときと定義づければ、その値は 0.3 ppm 近傍になるとしている。

同じ分析法であっても使用する測定機器、試薬および測定者などにより、定量限界あるいは検出限界は変わるのが普通である。しかし、VCM 問題のように製品の規格が定量限界あるいは検出限界以上であるかどうかを問題にする場合には、これらにははっきりと一定の値が要求される。そしてその限界値までは常に測定値が有効で

なければならない。機器、試薬および測定者のいかなを問わず適切な値を設けなければならないとすれば、VCM 分析の場合は容器材質中で 1 ppm、食品中で 50 ppb を定量限界とみなすのが妥当であると思う。

6 お わ り に

VCM を原料とする PVC 製品は我々の日常生活の中に深く入り込み、もはやこれら製品と無関係には過ごせない程となっている。労働環境上の問題を発端として食品衛生の問題へと発展してきた VCM 問題は、したがって、我々にとって直接かかわりをもった問題となっているわけであるが、感覚的にこれをただ恐れるだけでなく、正しい情報により定量的な認識をもって対処して行くべきであろう。その判断材料の提供は分析技術に負うところが大きい。最近数年間における VCM の分析法の著しい進歩は我々に PVC 製品およびこれと接触する食品中の VCM 量の実態を次第に明らかとし、溶出試験の結果は PVC の製品中の残存 VCM 量の規格化へと進み、安心して使用できる製品の供給が計られるようになってきた。分析技術は日進月歩を続けているので、ここで紹介してきた数々の方法はいずれも今後とも改良の余地が残されていることはいうまでもない。今後の分析法の進歩が我々にさらに新たな情報を提供し、PVC 製品の衛生性のより一層の向上に寄与することを願っている。

(昭和51年6月2日受理)

文 献

- 1) FDA proposed regulation, *Federal Register*, May 17, 1973 (38 FR 12931)
- 2) FDA proposed regulation, *Federal Register*, Sept. 3, 1975 (75 N-O 190)
- 3) H. Mark, W.P. Hobenstein, "Monomers", *Vinyl Chloride*, (1949) p. 13
- 4) B.F. Goodrich Chemical Company, Standard Test Procedure No. 937-A-S (1973), No. 937-C (1974), No. 999-T(1974)
- 5) Society of Plastics Industry, Inc., October 10, (1973)
- 6) The Goodyear Tire and Rubber Company, Method AR-515 (1973)
- 7) 塩ビ食品衛生協議会第 615 号1974年 7 月28日
- 8) J.E. Purcell, *Am. Laboratory*, **7** (15), 99 (1975)
- 9) 辰濃 隆, 河村太郎, 衛生化学, **21**, A-8, 130 (1975)
- 10) 依田隆一郎, 塩ビ食品衛生協議会第 7 回塩ビ食品衛生セミナーテキスト (1975) p. 41
- 11) 塩ビ食品衛生協議会, 会報 No. 34 (1976)
- 12) FDA Sept. 10, 1975; C.V. Breder, J.L. Dennison, M.E. Brown, *J. of the AOAC*, **58**, 1214 (1975)
- 13) 叶多謙蔵, 全国衛生化学技術協議会第 12 回総会要旨, Sept. 11 (1975)
- 14) 厚生省環境衛生局長通知, 環食化第53号, 1975年 12 月23 日
- 15) A.R. Berens, *ACS Polymer Preprints*, **15** (2), 197 (1974)
- 16) オーストラリアの VCM 情況報告書 Sept., 1975
- 17) 英国化学工業協会編集, The determination of vinyl chloride A plant manual 2nd. Ed. July. (1975)
- 18) W. Kimmer, K. Metzner, D. Kunath, *Plaste und Kautschuk*, **22**, 330 (1975)
- 19) FDA, July 26, (1974)
- 20) W.H. Shumaker, R.K. Lancaster, American Can Company Report
- 21) G.A. Daniels, W.W. Parker, Ethyl Corporation Report, Sept. 26, (1975)
- 22) Union Carbide Corporation, Test Method WC-326-G-2, Oct. 15. (1975)
- 23) EPA proposed regulation, *Federal Register*, **40** (248), 59550 (Dec. 24, 1975)
- 24) I.B. Wakeman, M. Saggese, F. Owens, Am. Chem. Soc. Meeting in N.Y. City, April 6, (1976)
- 25) Health Protection Branch, Health and Welfare Canada, Tentative Method FT-34, August (1974); D.T. Williams, W.F. Miles, *J. of the AOAC*, **58**, 272 (1975)
- 26) イタリア「容器包装に関する衛生法規」塩ビ食品衛生協議会技術参考資料別冊 (5) (1975年 3 月)
- 27) W.R. Eckert, *Fette-Seifen Anstrichm.*, **77** (8), 319 (1975)
- 28) J.D. Rosen, J.R. Morano, S.R. Pareles, J.R. Giacini, S.G. Gilbert, *J. Ass. off. analyt. Chem.*, **58**, 700 (1975); *Anal. Abstr.*, **30**, 2 F 11 (1976)
- 29) FDA, June 7, (1974)
- 30) B.F. Goodrich Chem. Co., Standard Test Procedure No. 978 (1973)
- 31) Health Protection Branch, Health and Welfare Canada, Tentative Method FT-30, Dec., (1973)
- 32) オランダ「容器包装に関する衛生法規案第 5 版, 第 X 章の補遺」塩ビ食品衛生協議会 技術参考資料 別冊 (5) (1975年 3 月)
- 33) G.F. Ernst, J.B.H. Van Lierop, *J. Chromatog.*, **109**, 439 (1975)
- 34) G.A. Daniels, D.E. Proctor, *Modern Packaging*, **45**, April (1975)
- 35) 辰濃 隆, 第 12 回全国衛生化学技術協議会講演要旨集, 9 月 (1975)
- 36) G.J. Van Esch, M.J. Van Logten, *Toxicology*, **4**, 1 (1975)
- 37) M. Ravey, J. Klopstock, *J. Chromotog. Sci.*, **13**, 552 (1975)
- 38) A. Krishen, R.G. Tucker, *Anal. Chem.*, **48**, 455 (1976)
- 39) A.B. Berens, L.B. Crider, C.J. Tomanek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3169 (1975)