合成樹脂製器具、容器などの材質中揮発性成分の 分析に関する研究 (第2報)

溶媒蒸気による塩化ビニルモノマーの気化抽出法の検討

(昭和 52 年 3 月 7 日受理)

馬 場 二 夫*

Studies on Analysis of Volatile Compounds in Plastic Products (II)

Extraction Method by Solvent Vapor for the Analysis of VCM in PVC

Tsugio BABA

(Osaka City Institute of Public Health and Environmental
Sciences: 21, Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka-shi Osaka)

It was found that the release of VCM in PVC products was accelerated by heating of the sample with solvent in a sealed container.

Twenty to five hundred mg of cut plate sample of PVC was set in a test tube of about 10 ml volume and stoppered tightly by a silicone rubber stopper, after addition of 0.1 ml of solvent such as chloroform, and heated in an oven at 100°C for 30 minutes.

The released VCM in the tube was immediately injected into GC or GC-MS apparatus by a pressure-lock gas syringe and the VCM was analyzed.

The result was equal to that of the tetrahydrofuran solution method.

By this method, VCM at a level of 0.01 ppm could be detected even with gas chromatography and shorten the operation time.

(Received March 7, 1977)

はじめに

塩化ビニル樹脂 (以下 PVC と略) 製容器などの材質中に含まれている塩化ビニルモノマー (以下 VCM と略) は樹脂の合成法の改良に伴って昭和 50 年以降の製品については 1 ppm を越えるものはほとんどないとみなされている¹⁾。

著者は前報²⁾において、現在行われている VCM の試験法^{3,4)}の若干の問題点について指摘するとともにマスフラグメントグラフィー (以下 MF と略) による微量 VCM 測定について報告した。しかし、溶媒ピークの追いつきに長時間を要すること、テトラヒドロフラン (以下 THF と略) に溶解した樹脂を直接カラムに注入する

ことなど前処理上の問題点は幾つか残されていた。溶媒の追いつきに時間を要する点に関しては最近バックフラッシュ装置などを付けることにより若干改善されている。

酒類などの食品中の VCM の定量法としては直接試料液を GC のカラムに注入する代わりに試料液を密閉容器中で加温し、ヘッドスペースに気化した VCM を含むガスを採取して GC に注入する方法⁵⁾なども行われているが、材質中の VCM 定量の前処理法としては適切なものがみられない。

本報では PVC 材質中 VCM の定量の前処理として、従来のように樹脂を溶媒に溶解させる代わりに、試料に少量の溶媒を添加し密栓した試験管中で加熱すると材質

* 大阪市立環境科学研究所: 大阪市天王寺区東上町21

中に残留している VCM がガスとして放出される現象を応用すること、ならびにこの前処理法により GC での材質中 1 ppm 以下の微量 VCM 測定の可能性について検討し、ともに良好な結果を得たので報告する。

実験方法

1. 試薬、標準溶液および器具

THF, エタノール, VCM 標準溶液はいずれも前報²⁾と同じものを使用した。その他の溶媒はすべて市販の特級試薬を使用した。

試験管: 容量 10 ml, 共通すり合わせ試験管

シリコンゴムせん: ニッサンリコー (NRK 製), TS せん, (耐熱性 -95° ~ 270°)

アルミ фоль: 市販品

マイクロシリンジ: 容量 100 μ l のロック式ガスシリンジ (Precision Sampling Co., 製)

試料加熱用オープン: 日本電子(株)製, ガスクロマトグラフ JGC-20 K のカラムを付けないもの。

2. 試料

試料は前報²⁾の MF 法により VCM を測定した A~E 5 検体で, VCM 含有量および試料の厚さがそれぞれ次のものを用いた。

A: 20.4 ppm, 0.8 mm, B: 0.40 ppm, 0.5 mm, C: 不検出, 0.5 mm, D: 不検出: 0.8 mm, E: 不検出, 0.2 mm

各試料はそれぞれ幅約 5 mm の短冊状に切り, その一定量を秤取して実験に供した。

3. 装置および測定条件

MF の装置および測定条件は前報²⁾と同じである。GC の装置および測定条件は次のとおりである。

ガスクロマトグラフ: 日本電子(株)製 JGC-20K

カラム充填剤: Chromosorb 104, 60~80 メッシュ

カラム: 内径 3 mm, 長さ 3 m, ガラスカラム

カラム温度: 150°

注入口および検出器温度: 200°

キャリアガス: N_2 , 1.2 kg/cm²

検出器: FID

4. VCM 抽出操作法

Fig. 1 に示したように試験管に一定量 (VCM の含有量に応じて 20~500 mg) の試料をとり, 有機溶媒 (例えばクロロホルム) 0.1 ml を添加した後, ただちにシリコンゴムせん (せんへのガスの吸着を防止するためせんの先に 1 mm 程度のへりを有するようにアルミ фольをかぶせたもの) で固く密せんする。次いで GC のオープン中で 100° で 30 分間加熱した後熱素早く試験管内のガス (この操作で試料から遊離した揮発性成分および添加した溶媒の蒸気) をロック式ガスシリンジでシリコンゴムせんを通して一定量 (VCM の含有量に応じ

Fig. 1. Procedure for VCM extraction

て 10~100 μ l) 採取し, ただちに MF または GC によって VCM を測定する。

5. 材質中 VCM 含有量の計算法

MF または GC による VCM のクロマトグラムのピーク高から材質中の VCM の含有量は次式によって求めた。

$$C = \frac{h \cdot V}{H \cdot v \cdot w} \times 1000$$

C: PVC 材質中の VCM 含有量 (ppm)

H: 標準 VCM 1.0 ng を注入したときのピーク高

h: サンプルのピーク高

V: 抽出用試験管の有効容積 (ml) [試料を入れ密せんとしたときのせんの下端までの容量を VCM 測定終了後試料を入れたままビュレットで水を滴下して測定]

v: サンプルガスの注入量 (μ l)

w: 採取した試料重量 (mg)

実験結果および考察

1. 抽出条件の検討

Fig. 1 に示した操作において加熱温度, 加熱時間ならびに溶媒添加の有無が材質中の VCM の放出に与える影響について検討した。

前報²⁾において VCM を 20.4 ppm 検出した試料約 20 mg を精秤し, 60° , 100° , 150° の各温度において溶媒を加えないで加熱した場合 (Fig. 2) および溶媒としてクロロホルム 2 滴 (約 0.1 ml) を加えて加熱した場合 (Fig. 3) について, それぞれ図にプロットした時間経過ごとに 20 μ l のガスを採取し MF により VCM を測定した。

この実験においては PVC の材質中に残留している VCM の抽出の割合を算定するに当たり添加回収実験のような方法がとれないため, 検出割合 (%) は前報²⁾の THF に溶解した試料について MF により測定した値を 100 とし, それに対する本法での測定値の比率をもって表示した。

材質中の VCM は加熱によってある程度放出される⁹⁾

Fig. 2. Extraction ratio of VCM without solvent
Sample, bottle for edible oil, VCM content, 20.4 ppm.

Fig. 3. Extraction ratio of VCM with solvent
Sample, bottle for edible oil, VCM content, 20.4 ppm; solvent, chloroform 0.1 ml added.

ことが予測されるが、実際には Fig. 2 に示したように溶媒を添加せずそのまま加熱しただけでは 60° の場合は 5 時間後においても全く検出されなかった。100° で加熱した場合でも 3 時間加熱後にわずかに 10% が検出されたにすぎず、150° では 30 分間後に 50% 検出され、その後は 5 時間後においても検出割合は変わらなかった。

一方、溶媒を添加して加熱した場合は Fig. 3 に示したように 60°, 1 時間で 55%, 100° では 20 分間で 97% 相当量が検出され 4 時間加熱後においてもほとんど変化がなかった。150° で加熱した場合は試験管の内圧が高くなりすぎ、せんが飛ぶため実験はできなかった。

これらの結果から材質中の VCM を定量的に抽出するには溶媒を添加した上で 100°, 20 分間以上の加熱が必要であると考えられる。

したがって以後の実験では加熱条件として 100°, 30 分間を最適条件として設定した。

なお、この操作法によれば試料の溶媒への溶解度に制約されず、また GC への試料注入量の制約もなくなり大量の試料から得たガスサンプルを随意に GC に注入する

Table 1. Effect of Solvent Volume

Sample	Sample weight (mg)	Solvent volume ^{a)} (ml)	VCM detected (ppm)
A	25	0.02	7.8
	"	0.05	20.9
	"	0.10	20.4
	"	0.20	19.5
	"	0.50	19.7
	"	1.0	18.0
B	500	0.02	0.12
	"	0.05	0.26
	"	0.10	0.36
	"	0.50	0.30
	"	1.0	0.28

^{a)} Solvent, CHCl₃

ことができるため GC によっても 1 ppm 以下の微量の VCM の測定が可能であり、さらに、仮りに 100 μ l のガスを注入した場合でも、そのうちの溶媒量は 1 μ l 以下であるため溶媒の追い出しに要する時間も短縮できることなどが分かったので、以後の測定条件の検討は GC により行った。

2. 採取試料量と添加溶媒量との関係

前項の実験結果に基づいて採取試料量ならびに添加溶媒量の影響について検討した。

溶媒添加量は Table 1 に示したように試料の採取量にかかわらず 0.1 ml 添加したときが最も良好な結果が得られた。この量は本実験に用いた容量の試験管において熱時、添加した溶媒の全量が蒸気となり得る最大量にほぼ等しい。溶媒を 0.2 ml 以上加えた場合検出量がやや低くなっているが、これは蒸気とならないで底に残った溶媒の液相にいったん材質から放出された VCM が溶解することによるものと考えられる。

また、採取試料量は 25~500 mg の範囲で変えても VCM 検出量に変わりはない (Table 2)。

Table 2. Effect of Sample Weight

Sample weight (mg)	Solvent volume (ml)	VCM detected (ppm)
25 ^{a)}	0.1	20.9
50 ^{a)}	"	20.4
100 ^{a)}	"	22.8
500 ^{b)}	"	19.3

Sample, bottle for edible oil, VCM content, 20.4 ppm.

Measured by GC method: ^{a)} 4×10^{-12} ; ^{b)} 4×10^{-11} ; attenuator of GC.

Table 3. Effect of Time up to the Sample Injection

Trial	30 sec (ppm)	2 min (ppm)
1	20.1	15.2
2	19.0	10.7
3	19.5	12.2
4	21.3	9.3
5	18.6	13.0

Sample, bottle for edible oil, VCM content, 20.4 ppm.

3. 試料の形状による影響

試料AおよびCの1区画を切り取り、それぞれ2分して、一方は短冊状(試料A: $0.8 \times 5 \times 50$ mm, C: $0.5 \times 5 \times 50$ mm)にし、他はナイフで粉末状(約150メッシュ)にしたものについて本操作法によりVCMを測定した。その結果、試料Aの短冊状にしたものでは18.4 ppm、粉末状にしたものでは18.7 ppm 検出し、試料Cの場合はいずれも検出しなかった。

したがって、この程度の厚さの試料においてはVCMの放出に形状はほとんど影響ないものと考えられる。

4. ガス採取後測定までの時間の影響

Table 3は試料Aを加熱後オープンから取り出し、採取したガスをGCに注入するまでの時間を室温25°で30秒間および2分間かけた場合の測定値を示したものである。オープンから取り出しからの時間が長く(2分)になると試験管が冷えるに伴い溶媒蒸気の凝縮がみられ測定値は低く、かつバラツキも大きくなる。つまり試験管をとりまく温度の影響が大きいことを示している。しかし、実際にはこの操作に要する時間は20~30秒であるから、手早く(30秒以内)操作すれば再現性良く測定することが可能である。

なお、著者らは、本操作を行うに当たり、できるだけ温度を下げないで行うため、使用する手袋(軍手)ならびにガスシリンジをあらかじめガスクロマトグラフ装置のオープン上に置いて暖めておくなどの工夫をしている。

5. VCM 抽出効果と溶媒の種類

1~4の実験結果に基づきクロロホルム他6種類の溶媒(GCでの保持時間がVCMのピークに影響しないもの)について抽出効果を検討した。その結果、Table 4に示したように水についてはほとんど効果がみられなかったが、エタノールをはじめとする他の有機溶媒はいずれもクロロホルムの場合と同等の抽出効果が認められた。

また測定値も前報のTHF溶解試料についてMFで測定した結果とよく一致した。

なおこれらの実験結果は市販PVC製容器の材質中に

Table 4. Extraction Efficiency by Various Solvents

Solvent	VCM detected (ppm)				
	Sample				
	A	B	C	D	E
Acetone		0.37	ND		
Chloroform	21.2	0.38	ND	ND	ND
THF		0.37	ND		
Ethanol	18.6	0.35	ND	ND	ND
Benzene		0.39	ND		
n-Heptane		0.39	ND		
Water		0.02			

Measured by GC method

Fig. 4. Gas chromatograms of repeated extractions

Sample, bottle for edible oil, VCM content, 20.4 ppm; solvent, ethanol (0.1 ml).

残留しているVCMの各種溶媒への移行量の測定結果、水に比べ50%アルコールあるいはn-ヘプタンの方が多い⁹⁾という報告とも関連し、本法における材質からVCMが放出される機構を解明する上で示唆するものがある。

6. 繰り返し抽出の検討

試料A 50 mg, B 500 mgをそれぞれ抽出用試験管にとり、エタノール0.1 mlを添加し、100°, 30分間加熱してVCMを測定した後センを開き、1回目の操作で抽出されたVCMを含むガスを十分に揮散させた後再び溶媒を加え、以下1回目と同様の操作を2回繰り返し、それぞれの操作におけるVCMを測定した。A, B両試料の各回の測定値はそれぞれ18.7 ppm, 0.7 ppm, 不検出(以下NDと略)および0.36 ppm, ND, NDであった。

Fig. 4は試料Aについて3回の繰り返し抽出を行ったときのそれぞれのガスクロマトグラムを示したものである。

これらの実験結果から材質中の VCM は 1 回目の操作によりほぼ完全に抽出されるものと考えられる。

ま と め

塩化ビニル樹脂製容器などの材質中の VCM 測定の前処理法として従来の試料を THF に溶解する方法に変えて、試験管中で試料を少量の有機溶媒添加のもとに密せんに加熱し、残留 VCM を定量的にガス化して抽出する方法について検討した。その結果

1) 抽出操作条件としては試験管容量 10 ml のものを使用した場合、試料 20~500 mg に対し添加溶媒量 0.1 ml, 加熱条件 100°, 30 分間のとき最も良い結果が得られた。

2) 添加溶媒としてはクロロホルム, アセトン, エタノール, THF, ベンゼン, *n*-ヘプタンはいずれも同様の抽出促進効果が認められた。しかし、水についてはその効果はみられなかった。

3) 本法による測定結果は前報の、試料を THF に溶解し MF により測定した値とよく一致した。また GC によっても材質中 0.01 ppm レベルの VCM 測定ができること、溶媒の GC への注入量が少ないため溶媒の追

い出しに要する時間も短縮できることなどから、本法は硬質 PVC の材質中に残留する VCM 定量の前処理法としての有効性が認められた。

謝 辞

本研究をまとめるに当たり終始御指導御鞭達いただいた大阪市立環境科学研究所大和田国夫所長, 同衛生化学課山田正三課長*¹, 楠本一枝主幹*², 食品栄養課明橋八郎課長に深謝します。

本研究の要旨は日本食品衛生学会第 31 回学術講演会(昭和 51 年 5 月, 東京)において発表した。

文 献

- 1) 塩ビ食品衛生協議会会報: No. 35, 50 (1976).
- 2) 馬場二夫: 食衛誌, **18**, 500 (1977).
- 3) 辰濃 隆: 食品衛生研究, **25**, 963 (1975).
- 4) 塩ビ食品衛生協議会会報, No. 34, 17 (1976).
- 5) Williams, D.T.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., **59**, 30 (1976).
- 6) Daniels G.A.: Modern packaging, April, 45 (1975).

*¹ 1977 年 4 月 12 日退職, 現在帝国女子短期大学教授

*² 1977 年 4 月 12 日退職.