ポリ塩化ビニリデンフィルム中の残存塩化 ビニリデン単量体の食品中への溶出^{*1}

大田 実・茂木 幸夫

上田 和男・田中 溥美

(1977 年 6 月 9 日受理)

Elution Study of Residual Vinylidene Chloride Monomer into Food Packaged in Polyvinylidene Chloride Film

Minoru OHTA^{*2}, Sachio MOTEGI^{*3}, Kazuo UEDA^{*4}, and Hiromi TANAKA^{*5}

Elution of vinylidene chloride monomer into water and edible oil from polyvinylidene chloride film has been studied.

Due to diffusion control in the early stage of elution, the maximum elution rate into food is 50 percent.

Vinylidene chloride monomer which has eluted into edible oil remains unchanged after 3 months storage at 50°C, however, monomer which has eluted into water decreases gradually until practically no monomer can be found after 3 days storage at 50°C and after 3 months storage at room temperature.

If the tolerable level of the monomer in food is assumed to be 0.1 ppm, the maximum allowable monomer level in film (50 μ thick) is 12 ppm.

ポリ塩化ビニリデン (PVDC) フィルム (塩化ビニリデン単量体 70~90% と塩化ビニル単量体 30~10% の共重合体樹脂に少量の添加剤を加え熔融押出し加工したもの) は気体の透過係数が極めて小さいこと、また熱収縮性があるなど優れた性質があり、水産練り製品などの包装材料として広く用いられている。

ところで、ここ数年来この様な高分子包装材料中に残存する微量の未反応単量体の挙動が食品衛生上注目されている。

この様な状況において、主として食品の包装材料として用いられる PVDC フィルム中に残存する可能性のあるごく微量の塩化ビニリデン単量体 (VDCM) の食品中への溶出挙動を明かにし、PVDC フィルム中の VDCM の許容濃度を推定する目的で実験を行いいくつかの知見を得たので報告する。

実 験 方 法

一定量の VDCM を含む PVDC ケーシングに水および食用油を充てんし、所定温度に保存して適当な時間ごとに内容物中に移行した VDCM の量およびその時のケーシング中に残っている VDCM の量を測定した。

^{*1} 本研究は昭和 51 年 10 月日本水産学会秋季大会 (下関) において発表した。

^{*2} 呉羽化学工業株式会社錦研究所 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd., Nishiki Research Laboratory, 16, Ochiai, Nishiki-machi, Iwaki-city, Fukushima, Japan).

^{*3} 旭ダウ株式会社安全環境部 (Asahi-Dow Ltd., 1-1-2, Yuraku-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan).

^{*4} 呉羽化学工業株式会社包材技術部 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd., 1-8, Horidome-cho, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, Japan).

^{*5} 旭ダウ株式会社製品第 2 技術部 (Asahi-Dow Ltd., the Second Research & Development and Technical Service Department, 7-4130, Asahi-machi, Nobeoka-city, Miyazaki, Japan).

PVDC ケーシング VDCM の溶出挙動を知るために、製品として一般市場で販売されているものと同一の組成をもつクレハロンフィルム（公称厚み 40μ ）で、1~20 ppm の VDCM を含有するフィルム（1.5 ppm, 10.7 ppm および 16.6 ppm）を重合法、加工条件を調整して製造した。なおケーシングは直径が約 2.8 cm の円筒状のものである。

充てん物 水はイオン交換水を、食用油は市販サラダ油（日清サラダ油、ガラスびん入り）を用いた。このサラダ油には VDCM を分析するとき妨害となる成分が含まれているがあらかじめ $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ に加熱し、窒素ガスを通すことによつてこれが除去されることが明かになったので、この様な前処理を行つてから実験に用いた。

充てん物容量とケーシングとの接触面積の比率 PVDC ケーシングに水および食用油を各々 100 ml 充てんしたので、単位面積当りの充てん物の接触量は約 0.5 ml である。

保存温度および保存期間 室温 ($21\sim 23^{\circ}\text{C}$) および 50°C 。室温は温度調節室で、 50°C はふ卵器を用いた。保存期間は3か月。

VDCM 分析法 PVDC ケーシング中の VDCM の分析は既報の方法³⁾にしたがつた。（試料 1~4 g を 20 ml の四塩化炭素：テトラヒドロフラン = 7 : 3 の混合溶媒で抽出し、25% SDC-550/Gasport A を充てん剤とするガスクロマトグラフで測定する。）水中に溶出した VDCM は、有機溶媒（二硫化炭素）で抽出し、ガスクロマトグラフィーで定量した。一方、食用油中に溶出した VDCM は試料を温浴上で $95\pm 2^{\circ}\text{C}$ に加熱し、窒素ガスを通して蒸留し、VDCM を -40°C に冷却した二硫化炭素（市販特級品）に捕集してガスクロマトグラフィーで定量した。なお VDCM 標準物としては市販の 1,1-ジクロロエチレンを用いた。

ガスクロマトグラフとその使用条件 ガスクロマトグラフは日立 073 型 (FID) を使用した。カラムはガラスカラム（長さ 3 m, 内径 3 mm）に充てん剤として Diasolid M ($80\sim 100$ メッシュ）に 10% の SDC-550 をコーティングしたものを用いた。なおカラム温度は 50°C 、試料注入部温度は 150°C 、キャリアガスは窒素 (35 ml/min)、試料注入量は $5\sim 10\mu\text{l}$ である。

結果と考察

VDCM の分析 水中および食用油中に溶出した VDCM を分析したガスクロマトグラムを Fig. 1 および 2 に示した。水および食用油に溶出した VDCM の定量限界（ガスクロマトグラム上でピーク高さが約 10 mm を示す濃度）は 0.01 ppm である。

VDCM の溶出 Fig. 3~8 に水および食用油中への VDCM の溶出率およびケーシング中の VDCM の残存率を示した。VDCM の溶出は、 50°C では 5~7 時間、室温では 2~3 日で最大となり、溶出率（ケーシング中の全 VDCM 量に対する水または食用油に移った VDCM 量の割合）は 50% である。Fig. 3~8 に示した溶出率は水または食用油に移行した VDCM の分析値から計算した。一方、ケーシング中 VDCM の残存率曲線から、水または食用油に移行した VDCM の 2 倍の量がケーシングから減少したことになり、溶出率が 50% に達した時点ではケーシング中に VDCM は検出されない。ただ水の場合は Fig. 4, 6, 8 にみられるように、一度水中に移った VDCM が時間の経過と共に減少しており、ケーシング中の VDCM も、食用油の場合とちがつて、20 日以上経過しても数%の残存率を示している。この一旦水中に溶出した VDCM が減少する理由として、一部は水中酸素による分解も考えられるが、水の場合にのみ Fig. 4, 6 に示すように、20 日以上経過しても、ケーシング中 VDCM 残存率が数%を示しており、しかも水中 VDCM 濃度の減少と共に残存率も減少していることから、ケーシングを通して大気中に拡散したものと考えられる。なお Fig. 8 には 10 日以上残存率を示していないが、これはその濃度が検出限界以下のためである。以上の結果から VDCM の食品に対する移行は、ソーセージなど油脂の多い食品の場合は、食用油についてみられるような残留型をたどり、ジュースなど水分を主体とする飲料などでは、水についてみられるような減少型をたどるものと推定される。

Fig. 1. Gas chromatogram of VDCM migrated into water. (VDCM: $0.012 \mu\text{g/ml}$)

Fig. 2. Gas chromatogram of VDCM migrated into edible oil. (VDCM: $0.015 \mu\text{g/ml}$)

Fig. 3. Migration of VDCM into edible oil (●: at 50°C , ○: at room temperature) and residual VDCM in the casing (■: at 50°C , □: at room temperature).

VDCM content of the PVDC casing used is 16.6 ppm.

Migration rate of VDCM reaches a maximum (ca. 50%) in 7 hours at 50°C and in 6 days at room temperature after contact with edible oil.

From the graphs of both migration rate and residual VDCM, the decreased amount of VDCM from the casing is almost twice the amount of VDCM migrated into the edible oil, and when migration rate reached the maximum, practically no VDCM was found in the casing.

This indicates that a half of the decreased amount of VDCM from the casing migrates into edible oil and another half effuses into the surrounding atmosphere.

Fig. 3, 5 and 7 show the migration of VDCM into edible oil, and Fig. 4, 6 and 8 the migration of VDCM into water.

Fig. 4. Migration of VDCM into water (●: at 50°C, ○: at room temperature) and residual VDCM in the casing (■: at 50°C, □: at room temperature).

VDCM content of the PVDC casing used is 16.6 ppm.

VDCM once migrated into water decreased rapidly and practically no VDCM remained in the water after 3 days at 50°C.

This behavior is greatly different from that for edible oil.

The loss of VDCM will be due to the diffusion into the atmosphere through the casing.

Fig. 5. Migration of VDCM into edible oil (●: at 50°C, ○: at room temperature) and residual VDCM in the casing (■: at 50°C, □: at room temperature).

VDCM content of the PVDC casing used is 10.7 ppm.

Fig. 6. Migration of VDCM into water (●: at 50°C, ○: at room temperature) and residual VDCM in the casing (■: at 50°C, □: at room temperature).
VDCM content of the PVDC casing used is 10.7 ppm.

Fig. 7. Migration of VDCM into edible oil (●: at 50°C, ○: at room temperature) and residual VDCM in the casing (■: at 50°C, □: at room temperature).
VDCM content of the PVDC casing used is 1.5 ppm.

At such a low level of VDCM, migration behavior of the VDCM is almost same as that shown in Fig. 3 and 5.

VDCM の溶出挙動 Fig. 3~8 の溶出曲線から, VDCM の溶出は拡散律速²⁻⁵⁾であると考えられる。そこで, PVDC ケーシングからの VDCM の減少率 (Q/Q_0) を時間の $1/2$ 乗に対してプロットすると Fig. 9~12 のようになる。Fig. 9 および 10 から, 50°C において Q/Q_0 は, 溶出の初期には, 時間の $1/2$ 乗に比例し, 拡散律速であることを示している。しかし, これらの直線は原点を通っていない。これは 50°C での実験をするのに, 水および食用油を室温でケーシングに充てんし, 直ちに 50°C のふ卵器に保存

Fig. 8. Migration of VDCM into water (●: at 50°C, ○: at room temperature) and residual VDCM in the casing (■: at 50°C, □: at room temperature). VDCM content of the PVDC casing used is 1.5 ppm.

Fig. 9. Plots of Q/Q_0 vs. $\sqrt{t}$ at 50°C.

Q_0 : Initial VDCM contents of PVDC casings used before contact with edible oil at 50°C.

Q : Residual VDCM contents of PVDC casings used after contact with edible oil at 50°C.

したが所定の温度になるのに約 30 分程度要したことによるものである。Fig. 9, 10 の直線部分から次式によって求めた拡散係数は $1.58 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{hr}$ である。

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$$

ここで、 Q_0 は実験開始時のケーシング中の VDCM の量で、 Q/Q_0 は t 時間後にケーシングから減少した VDCM の割合を示す。 l はケーシングの厚み、 D は拡散係数、 t は時間である。

Fig. 10. Plots of Q/Q_0 vs. $\sqrt{t}$ at 50°C.

Q_0 : Initial VDCM contents of PVDC casings used before contact with water at 50°C.

Q : Residual VDCM contents of PVDC casings used after contact with water at 50°C.

Fig. 11. Plots of Q/Q_0 vs. $\sqrt{t}$ at room temperature.

Q_0 : Initial VDCM contents of PVDC casings used before contact with edible oil at room temperature.

Q : Residual VDCM contents of PVDC casings used after contact with edible oil at room temperature.

Fig. 11, 12 は室温におけるものであるが、これは実験開始後1日目までのデータがなくはつきりしたことは分らないが、この時間内では原点を通る直線になるものと思われる。

食品中に移行する最大 VDCM 量 同じ量の VDCM を含む PVDC ケーシングで包装された食品でもその中の VDCM の濃度は包装形態によつて異なる。即ち、食品の容量または重量とケーシングとの接触面積比によつて食品中の VDCM の濃度が変わってくる。この比が小さい程食品中の VDCM の濃度は高くなるが、実用の包装形態では、前述のように、この比、0.5 を標準として考慮すればよく、0.5 より小さ

Fig. 12. Plots of Q/Q_0 vs. $\sqrt{t}$ at room temperature.

Q_0 : Initial VDCM contents of PVDC casings used before contact with water at room temperature.

Q : Residual VDCM contents of PVDC casings used after contact with water at room temperature.

Fig. 13. Maximum concentration of VDCM migrating into foods packaged in PVDC casings containing VDCM at levels of 2~40 ppm.

This graph was made on the bases that the maximum migration rate of VDCM into foods was 50%, and that the thickness of PVDC casing was 50μ and its density was 1.67.

くなることは少ないであろう。参考までに、PVDC ケーシング中の VDCM の濃度をパラメーターとして、食品中に移行する VDCM の最大濃度と包装形態の関係を計算してみると Fig. 13 のようになる。これから、 50μ の厚みのケーシングを用いた場合、食品中の VDCM の許容濃度を 0.1 ppm とすると、ケーシング中に許容される VDCM は最大 12 ppm となる。(食品重量とケーシングとの接触面積比を 0.5 g/cm^2 とした場合)。

要 約

PVDC フィルム中の VDCM の食品への溶出挙動を調べた結果、室温および 50°C において溶出率は最大 50% で、溶出の初期においては拡散律速である。食用油に溶出した VDCM は 3 か日後でもその濃度は変わらないが、水中に移行した VDCM は最大濃度に達したのち徐々に減少し、50°C で 3 月後、室温で 3 か月後には VDCM は認められない。食品の重量とケーシングとの接触面積比が 0.5 (g/cm²) の場合、食品中の VDCM 許容濃度を 0.1 ppm とすると、厚みが 50 μ のケーシング中に許容される VDCM の濃度は 12 ppm である。

本研究を行うにあたり御指導いただいた国立衛生試験所食品添加物部長濃隆主任研究官、厚生省環境衛生局食品化学課小川雅清技官に、また御協力いただいた塩化ビニリデン懇話会の各位、ならびにガスクロマトグラフ分析に多大の御協力をいただいた呉羽化学錦研究所草野秀夫主任研究員に感謝する。

文 献

- 1) 茂木幸夫・上田和男・田中博美・大田 実：本誌，**42**，1387-1394 (1976).
- 2) 岸本 昭：高分子，**20**，No. 226，2-10 (1971).
- 3) H. M. QUACKENBOS, Jr.: *Industrial and Engineering Chemistry*, **46**, No. 6, 1335-1344 (1954).
- 4) T. ASADA, K. INOUE, and S. ONOGI: *Polymer Journal*, **8**, No. 1, 21-29 (1976).
- 5) 高分子学会・高分子と水に関する委員会編：高分子と水分，第 1 版，幸書房，東京，1972，pp. 55-98.