

Table 7 新品ヘレノトにおける FA、AA 及びオリコマー含有量

試料		FA ($\mu\text{g/g}$)	AA ($\mu\text{g/g}$)	トリマー (mg/g)	総オリコマー (mg/g)
ヘレノト	検出頻度(%)	0	100	100	100
(10)	最小値	ND	3.5	3.0	5.3
	最大値	ND	12.4	5.1	7.2
	平均値	<0.5	7.4	4.4	6.0
	標準偏差	—	2.5	0.6	0.9
定量限界		0.5	0.5	0.1	0.1

Table 8 使用済みホトルにおける FA、AA 及びオリコマー含有量

試料	内容物	FA ($\mu\text{g/g}$)	AA ($\mu\text{g/g}$)	トリマー (mg/g)	総オリコマー (mg/g)
ホトル1	ウォーター	0.8	12.5	3.9	6.3
ホトル2	ウォーター	1.6	8.4	4.1	5.7
ホトル3	ウォーター	1.6	15.5	4.3	6.2
ホトル4	ウォーター	2.7	16.9	3.3	5.0
ホトル5	ウォーター	1.2	12.0	4.7	6.9
ホトル6	ウォーター	1.1	7.0	3.2	4.9
ホトル7	ウォーター	ND	8.9	4.3	6.4
ホトル8	醤油	0.5	7.8	4.9	7.5
ホトル9	みりん	0.8	9.7	5.0	7.2
ホトル10	焼酎	1.7	13.5	3.7	5.6
ホトル11	スポーツ飲料	1.4	13.6	4.1	6.5
ホトル12	紅茶レモン	2.0	10.4	3.5	5.1
ホトル13	オレンジ果汁	1.3	13.1	3.9	6.4
平均値		1.3	11.5	4.1	6.1
標準偏差		0.7	3.1	0.6	0.8
定量限界		0.5	0.5	0.1	0.1

Table 9 物理的再生品における FA、AA 及びオリコマー含有量

試料		FA ($\mu\text{g/g}$)	AA ($\mu\text{g/g}$)	トリマー (mg/g)	総オリコマー (mg/g)
冬季 (58)	検出頻度(%)	100	100	100	100
	最小値	1.1	7.0	3.4	5.3
	最大値	4.4	25.2	5.3	8.0
	平均値	2.2	14.2	4.4	6.6
	標準偏差	0.6	2.9	0.5	0.8
夏季 (34)	検出頻度(%)	100	100	100	100
	最小値	0.5	6.5	3.4	4.8
	最大値	2.9	18.2	5.7	9.3
	平均値	2.1	11.2	4.6	6.8
	標準偏差	0.4	2.4	0.6	1.0
全体 (92)	検出頻度(%)	100	100	100	100
	最小値	0.5	6.5	3.4	4.8
	最大値	4.4	25.2	5.7	9.3
	平均値	2.2	13.1	4.5	6.7
	標準偏差	0.5	3.1	0.5	0.9
定量限界		0.5	0.5	0.1	0.1

Table 10 固相重合及び化学的再生品における FA、AA 及びオリコマー含有量

試料	FA ($\mu\text{g/g}$)	AA ($\mu\text{g/g}$)	トリマー (mg/g)	総オリコマー (mg/g)
固相重合 1	0.5	7.8	3.7	5.4
固相重合 2	ND	6.2	3.1	4.4
固相重合 3	0.5	6.4	3.7	5.1
化学的再生 1	0.5	5.2	3.1	4.2
化学的再生 2	3.0	1.4	1.4	2.2
定量限界	0.5	0.5	0.1	0.1

Table 11 PET ノートにおける GA、AA 及びオリコマー含有量

試 料	層構成	ノートの厚み	HA	AA	トリマー	総オリコマー
		(mm)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(mg/g)	(mg/g)
ノート 1	V	0.20	ND	15.1	4.1	6.0
ノート 2	V/V/V	0.30	1.1	17.2	4.1	5.7
ノート 3	V/V/V	0.33	ND	27.7	4.6	7.2
ノート 4	V/V/V	0.35	0.8	31.5	4.6	8.5
ノート 5	R	0.25	0.7	15.3	4.4	8.5
ノート 6	R	0.15	0.6	11.1	4.3	7.7
ノート 7	R/R/R	0.22	ND	25.1	4.2	7.8
ノート 8	R/R/R	0.23	ND	42.5	4.8	9.4
ノート 9	R	0.50	ND	19.9	4.1	7.1
ノート 10	V/R/V	0.40	0.7	29.8	4.6	8.2
ノート 11	V/R/V	0.35	ND	27.9	4.4	8.3
ノート 12	V/R/V	0.18	ND	28.4	4.5	7.9
ノート 13	V/R/V	0.45	ND	39.8	4.5	8.3
ノート 14	V/R/V	0.50	ND	13.7	4.3	7.4
定量限界			0.5	0.5	0.1	0.1

V 新品 R 再生品

に存在する化学物質も揮散して含有量が低下することを確認された。

一方、化学分解法では原料物質に戻した時点で精製されこれらの化合物はすべて除去されるか、その後の重合工程で新品と同様に新たに生成すると考えられる。化学的再生品2は、化学分解はテストプラントで行ったか、重合工程は試験室で行った。そのため、重合時の脱気が十分ではなく、ホルムアルデヒドがやや多く残存したと考えられる。一方、アセトアルデヒドやオリコマー類の含有量は新品ペレットと比較しても極めて低かったか、これは重合時の出発物質の違いによると推測された。

5) PET シート

物理的再生品及び新品樹脂を用いた PET シートについて、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオリコマー類の含有量の測定を行った (Table 11)。

その結果、新品樹脂のみや表面か新品で中間層か再生品のシートだけでなく、再生品のみのシートにおいても、ホルムアルデヒドの含有量はその多くで定量限界以下であった。すなわち、物理的再生品に残存していたホルムアルデヒドは、シート成形時の加熱と脱気により揮散し消失したものと推定された。

また、オリコマー類はシート成形による含有量の変化はみられず、新品ペレットと同程度であった。

一方、アセトアルデヒドの含有量は物理的再生品と比較しても高く、シート成形時に PET の熱分解により新たに生成したものと推定された。ただし、含有量は原料か新品でも再生品でも大きな差異はみられず、再生品で特に問題かあるとは考えられなかった。

6) まとめ

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオ

リコマーの残存量は、物理的再生品では使用済みボトルと同程度、固相重合や化学的再生品では新品ペレットと同程度かやや低かった。また、PET シートでは原料か新品でも再生品でも差異はみられず、ホルムアルデヒド含有量はほぼ定量限界以下と低下したか、アセトアルデヒド含有量は増加かみられた。

3 金属類

1) 測定法

物理的、化学的及び固相重合による再生品、さらに新品ペレット及び使用済みボトル、及び新品及び再生品を原料とした PET シートについて、各種金属の含有量を測定した。

対象とした金属は、PET 樹脂製造時の触媒または添加剤に由来する可能性のあるケルマニウム、アンチモン、リンなど、充填された食品に由来する可能性のあるナトリウム、カリウム、カルシウム、再生工程等において汚染の可能性がある鉛、カドミウム、鉄など 23 種類を選択し、各種試料におけるそれらの測定結果をもとに 13 種類を定量した。

試験方法は、試料をマイクロウェーブにより湿式灰化したのち、ICP/MS を用いて定量した。定量限界は、鉛、カドミウム及びコバルトが 1 µg/g、ケルマニウム、アンチモン及びチタンが 2 µg/g、アルミニウム及びナトリウムが 4 µg/g、リン及び鉄が 20 µg/g、ケイ素、カリウム及びカルニウムが 40 µg/g であった。

2) 新品ペレット

PET 樹脂そのものに由来する金属類を明らかにするために、新品の PET ペレット 10 検体について測定した (Table 12)。

ペレット 1、4、7、8 及び 10 からは、アンチモン及びコバルト、ペレット 9 からはアンチモン、チタン及びケイ素、一方、ペレット

2、3 及び 5 からはケルマニウムとリン、ペレット 6 からはケルマニウムのみが検出された。それぞれアンチモン触媒またはケルマニウム触媒により重合された樹脂と判断された。また、同時に検出された金属類も製造時に添加された触媒や添加剤に由来すると考えられた。

2) 使用済みボトル

ボトル成形時またはボトルに充填されていた食品に由来する金属類を明らかにするために、飲料が充填されていたボトルについて測定した (Table 13)。

ボトル 3、10、11、12、14、17 及び 18 ではケルマニウムが 479 ~ 824 µg、それ以外のボトルではアンチモンが 178 ~ 264 µg/g 検出された。前者はケルマニウムを触媒として重合された PET であり、すべての検体で同時にリンが検出された。一方、後者はアンチモンを触媒として重合された PET であり、11 検体中 8 検体からコハルトが検出された。これらは新品ペレットの結果とよく合致しており、製造時の触媒または添加剤に由来すると考えられた。

また、アンチモンを触媒とする 3 試料から検出されたリン及び 1 試料から検出されたケイ素についても、樹脂の添加剤に由来する可能性が高い。一方、3 試料から検出されたアルミニウムについては、樹脂の触媒由来か、食品由来か判別できなかった。

飲料中に大量に存在するナトリウム、カリウム及びカルシウムは、いずれのボトルからも検出されなかった。これは、内容物除去後の水洗いにより容易に除去されたことと、測定時の定量限界が高いことによると考えられた。

3) 物理的再生処理品

全国の物理的再生処理工場より入手した再

生フレークについて金属類の含有量を測定した (Table 14)。

物理的再生品では、ほぼ全ての試料からケルマニウム、アンチモン及びコハルトが検出された。次いで、ほぼ半数の試料からリン、そのほかにアルミニウムとケイ素、まれにチタン、ナトリウム、鉄が検出された。

これらの金属のうち、ケルマニウム、アンチモン、コハルト、リン、チタン、ケイ素は、前述の結果より、樹脂重合時の触媒または添加剤に由来すると考えられた。

また、アルミニウムは再生時の汚染や食品由来の可能性もあるか、添加剤の可能性も高い。また、ナトリウムについても食品由来か添加剤由来の両方の可能性がある。そのため、それらの由来は判断できなかった。一方、鉄については食品由来と再生時の汚染の両方の可能性があるか、再処理工場が使用する水のなかに鉄含有量の高いものがあることか判明し、一部はこれに起因すると考えられた。

一方、食品衛生上特に問題とされる鉛及びカドミウムは、いずれの試料からも検出されなかった。

4) 固相重合及び化学的再生品

Table 15 に示すように、固相重合再生品からは、ケルマニウム、アンチモン、コハルト及びリンがすべての試料から検出され、物理的再生品とほぼ同様であった。なお、固相重合を試験的に行った試料 1 及び 2 から鉄が検出されたか、これらは洗浄に用いた水が鉄を含有していたことによることか判明している。

一方、化学的再生品ではケルマニウムまたはアンチモンのいずれかのみが検出され、そのほかコハルト、ケイ素などであり、新品ペレットと同様であった。これは、化学分解時の精製工程において金属類はほぼ除去され、化学的に合成されるモノマーと同様の高純度

Table 12 新品ペレットにおける金属含有量

試料	金属 (μg/g)												
	Pb	Cd	Ge	Sb	Co	Ii	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
ペレット1	ND	ND	ND	268	71	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット2	ND	ND	80.2	ND	ND	ND	28.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット3	ND	ND	45.1	ND	ND	ND	38.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット4	ND	ND	ND	188	10.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット5	ND	ND	45.6	ND	ND	ND	27.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット6	ND	ND	41.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット7	ND	ND	ND	233	7.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット8	ND	ND	ND	240	34.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット9	ND	ND	ND	195	ND	16.8	ND	ND	83.3	ND	ND	ND	ND
ペレット10	ND	ND	ND	246	20.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界	1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

Table 13 使用済みボトルにおける金属含有量

試料	内容物	金属 (μg/g)												
		Pb	Cd	Ge	Sb	Co	Ii	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
ボトル1	ウォーター	ND	ND	ND	189	9.3	ND	22.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル2	ウォーター	ND	ND	ND	206	3.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル3	ウォーター	ND	ND	49.0	ND	ND	ND	26.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル4	ウォーター	ND	ND	ND	238	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル5	ウォーター	ND	ND	ND	213	ND	ND	ND	11.6	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル6	ウォーター	ND	ND	ND	233	28.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル7	ウォーター	ND	ND	ND	178	12.7	ND	21.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル8	ウォーター	ND	ND	ND	241	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル9	醤油	ND	ND	ND	248	5.5	ND	ND	13.9	42.4	ND	ND	ND	ND
ボトル10	みりん	ND	ND	47.9	ND	ND	ND	30.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル11	焼酎	ND	ND	81.2	ND	ND	ND	28.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル12	日本茶	ND	ND	68.3	ND	ND	ND	27.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル13	日本茶	ND	ND	ND	264	5.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル14	スポーツ飲料	ND	ND	82.4	ND	ND	ND	37.8	4.0	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル15	炭酸飲料	ND	ND	ND	251	10.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル16	紅茶ミルク	ND	ND	ND	191	14.5	ND	23.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル17	紅茶レモン	ND	ND	73.4	ND	ND	ND	36.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル18	オレンジ果汁	ND	ND	79.4	ND	ND	ND	36.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

Table 14 物理的再生品における全金属含有量

試料 (試料数)	金属 (μg/g)													
	Pb	Cd	Ge	Sb	Co	Li	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe	
冬季 (58)	検出頻度(%)	0	0	100	100	98	3	45	14	0	2	0	0	3
	最小値	ND	ND	6.2	11.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	最大値	ND	ND	52.4	150	11.8	5.1	55.1	8.8	ND	7.8	ND	ND	51.4
	平均値	<1	<1	32.3	83.1	5.2	<2	<20	<4	<40	<4	<40	<40	<20
	標準偏差	-	-	9.2	33.6	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-
夏季 (34)	検出頻度(%)	0	0	97	97	91	3	35	6	3	0	0	0	0
	最小値	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	最大値	ND	ND	61.8	153	15.9	3.1	29.8	7.4	45.8	ND	ND	ND	ND
	平均値	<1	<1	33.4	73.3	4.3	<2	<20	<4	<40	<4	<40	<40	<20
	標準偏差	-	-	11.7	39.3	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-
全体 (92)	検出頻度(%)	0	0	99	99	96	3	41	11	1	1	0	0	2
	最小値	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	最大値	ND	ND	61.8	153	15.9	5.1	55.1	8.8	45.8	7.8	ND	ND	51.4
	平均値	<1	<1	32.7	79.5	4.9	<2	<20	<4	<40	<4	<40	<40	<20
	標準偏差	-	-	10.1	35.9	3.1	-	-	-	-	-	-	-	-
定量限界		1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

Table 15 固相重合及び化学的再生品における金属含有量

試料	金属 (μg/g)												
	Pb	Cd	Ge	Sb	Co	Li	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
固相重合 1	ND	ND	43.9	82.6	3.2	ND	32.9	ND	ND	ND	ND	ND	34.8
固相重合 2	ND	ND	43.5	71.6	6.1	ND	28.2	ND	ND	ND	ND	ND	28.6
固相重合 3	ND	ND	37.3	79.3	4.7	ND	25.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
化学的処理 1	ND	ND	44.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
化学的処理 2	ND	ND	ND	164	6.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界	1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

Table 16 PET ノートにおける金属含有量

試料	層構成	金属 (μg/g)												
		Pb	Cd	Ge	Sb	Co	Ti	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
ノート 1	V	ND	ND	ND	195	12.1	ND	21.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 2	V/V/V	ND	ND	ND	204	7.2	2.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 3	V/V/V	ND	ND	ND	213	24.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 4	V/V/V	ND	ND	ND	204	26.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 5	R	ND	ND	35.8	104	7.8	ND	25.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 6	R	ND	ND	33.6	90.8	5.9	ND	28.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 7	R/R/R	ND	ND	35.3	102	7.9	ND	23.1	ND	72.4	ND	ND	ND	ND
ノート 8	R/R/R	ND	ND	31.0	114	9.8	ND	27.4	ND	116	ND	ND	ND	ND
ノート 9	R	ND	ND	36.1	88.4	5.4	ND	27.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 10	V/R/V	ND	ND	34.9	81.8	9.0	ND	31.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 11	V/R/V	ND	ND	46.6	68.9	5.0	ND	28.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 12	V/R/V	ND	ND	29.5	104	7.3	ND	22.4	4.41	58.2	ND	ND	ND	ND
ノート 13	V/R/V	ND	ND	32.9	115	7.3	ND	25.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノート 14	V/R/V	ND	ND	32.6	100	6.2	ND	24.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

のモノマーが得られるか、その後の重合工程で触媒や添加剤を加えるため、新品ペレットと同様の残存を示すと推測される。

5) 再生品の判別

1 検体を除く全ての物理的再生品及び固相重合品において、PETの触媒であるケルマニウムとアンチモンが同時に検出された。一方、新品に含有されるのは、触媒として用いられたいずれか一方のみであり、両者が同時に検出されるのは再生品に特徴的である。わが国でケルマニウム触媒のホトルとアンチモン触媒のホトルが同程度使用されているためと推測される。今回の試験によりはしめて、物理的再生品及び固相重合品のほほすへてケルマニウムとアンチモンが同時に検出されることか確認された。

これまで再生処理 PET を使用したかどうか判別する方法は報告されていないか、ケルマニウムとアンチモンの両方が検出された場合には、物理的再生品使用と判定することか可能ではないかと考えられた。

そこで、新品または再生品を用いたことか明らかなシート 14 検体について金属類の測定を行った (Table 16)。その結果、新品のノートではアンチモンのみか検出されたか、再生品のみ及び再生品と新品の3層構造のノートでは両者が検出された。

このことから、わが国ではケルマニウムとアンチモンの両者が残存する PET 製品については再生品使用と判定可能であることか示された。

ただし、化学的再生品については、これらの金属も再生工程において除去されるため、新品と同様に再重合時に用いた金属のみか検出されることから、この方法で判別することはできない。

また、新品樹脂のみを用いたシートでも、

内層と外層に異なる触媒の樹脂を用いた場合には、ケルマニウムとアンチモンの両方が検出され誤って判断されることになる。しかし、現状ではノートに用いられるのは主にアンチモン系の PET 樹脂であり、両者を用いた製品はみられていない。

6) まとめ

再生処理品に残存する金属類は、ケルマニウムやアンチモンをはじめ大部分か PET の重合工程で添加された触媒であった。充填されていた食品や再生時の汚染の可能性かある金属としては、アルミニウムやナトリウムの一部か食品に、鉄か再生工程の汚染に由来する可能性かある。しかし、それらの検出率は低く、食品衛生上特に問題とされる鉛及びカドミウムは検出されなかった。

また、製品中にケルマニウム及びアンチモンが同時に検出された場合には、物理的または固相重合による再生品として判別可能であることか明かとなった。

D 結論

全国 50 ヶ所の再生処理工場より入手した物理的再生品 92 検体、及び試験的、テストプラントまたは稼働工場より入手した固相重合再生品 3 検体及び化学的再生品 2 検体について、残存するエタノール、リモネン等の揮発性物質、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオリゴマー類、並びに鉛、カドミウム、ケルマニウム、アンチモン等の金属類を測定した。

その結果、固相重合再生品及び化学的再生品において、いずれの化学物質も含有量は新品ペレットとほぼ同等かそれ以下であり、物理的再生品についても食品衛生上特に問題となる化合物は検出されなかった。

アセトアルデヒド及びリモネンの含有量は

物理的再生品の指標の一つと考えられているか、Franz からの欧州の再生品に関する報告ではアセトアルデヒド 13 ~ 42 ppm 及びリモネン 15 ~ 11 ppm であり、今回の我が国の試験結果である物理的再生品のアセトアルデヒド 65 ~ 25 ppm、平均 131 ppm、リモネン 0.2 ~ 2.5 ppm、平均 0.9 ppm はそれらと比べて十分に低い含有量であった。我が国の物理的再生品の品質は、欧州と比較しても極めて良好であるといえる。

このように、化学的再生品及び固相重合再生品はもちろん物理的再生品においても、食品衛生上特に問題となる化合物は見出されなかった。しかし、平成 14 年度の報告書で述べたように、再生品においては予期できない誤用等により生じる可能性がある汚染についても留意する必要がある。そのため、そのような汚染も完全に除去できることか証明されている再生処理工程であれば制限なしに使用することか可能であるか、それか十分でない場合には新品樹脂を用いた機能性ハリアや用途制限などの対策を講じ、その安全性を十分に保証する必要がある。

E 文献

- 1) 六鹿元雄ら, 日本食品化学学会誌, 10, 138-144 (2003)
- 2) Villain F, Polymer Degradation and Sta-

bility, 43, 431-440 (1994)

- 3) Franz R and Welle F, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 95 (3), 94-100 (1999)

F 健康危険情報

なし

G 研究発表

1 論文発表

- 1) 大門由佳、河村葉子、六鹿元雄、田村悦臣、棚元憲一 ポリエチレンテレフタレート再生材中の揮発性物質の分析、食品衛生学雑誌、投稿中

2 学会発表

- 1) 大門由佳ら リサイクル PET 中の揮発性物質に関する研究、日本食品衛生学会第 87 回学術講演会 (2004 5)
- 2) 大門由佳ら リサイクル PET 中の金属に関する研究、日本食品衛生学会第 88 回学術講演会 (2004 11)
- 3) Kawamura Y, Ohkado Y, Mutsuga M, Tanamoto K, Third International Symposium on Food Packaging Ensuring the Safety, Quality and Traceability of Food (2004 11)

H 知的財産権の出願・登録状況

なし

器具・容器包装の規格試験の精度向上に関する研究

分担研究者 荻野 周三 東京都健康安全研究センター

研究要旨

食品衛生法の器具・容器包装に関する規格試験法の中には、化審法等の規制対象の有害試験薬を使用するもの、検出感度や回収率など分析精度に問題があるものなどがあり、現在の科学水準に基づいた、高精度で安全性に優れしかも簡便な代替法や改良法の開発が求められている。そこで合成樹脂製器具・容器包装の個別規格のうち、ポリ塩化ビニル材質中の塩化ビニル、ポリ塩化ビニリテン材質中の塩化ビニリテン及びポリスチレン材質中の揮発性物質の各材質試験とナイロンからのカプロラクタム、ポリメタクリル酸メチルからのメタクリル酸メチルの各溶出試験について代替法及び改良法の検討を行った。

ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリテンはそれぞれ塩化ビニルと塩化ビニリテンを原料モノマーとし、それらを重合させて製造されるか、その過程で未反応のモノマーが製品中に残存することがある。これらのモノマーは発がん性が認められ、もしくは疑われていることから、食品衛生法ではポリ塩化ビニル中の塩化ビニルの残存量を 1ppm 以下、ポリ塩化ビニリテン中の塩化ビニリテンを 6ppm 以下に規制している。いずれの規格試験法もパノクトカラムを用いたガスクロマトグラフ(GC)法を採用しており、現在普及しているキャピラリーカラムを用いた GC 法に比較して測定感度やピークの分離性能が劣っている。また、溶解した樹脂を直接 GC に注入することから、カラムの汚染や劣化の可能性があり、さらに塩化ビニリテンにおいては、オゾン層破壊物質に指定され、生産が全廃されたために入手が困難な四塩化炭素を溶媒に用いている。そこで、これらの規格試験法の代替法として樹脂を *N,N*-シメチルアセトアミド(DMA)に溶解し、キャピラリーカラムを用いたヘットスペース法で分析したところ、両化合物が同じ条件で、しかもきょう雑成分の影響を受けずに良好な添加回収率で再現性良く測定することかできた。検出器に水素炎イオン化検出器を用いた場合の定量限界は塩化ビニルが 0.1ppm、塩化ビニリテンが 0.6ppm といずれも基準値の 1/10 まで測定可能であった。なお、質量分析計を検出器に用いた場合は測定感度がさらに 10 倍向上し、しかもピークの確認が可能であった。

ポリスチレンには未反応のスチレンや原料由来の不純物が含まれることが知られており、食品衛生法ではスチレンを含む揮発性物質(スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン)の残存量を規制している。規格試験法はパノクトカラムを用いた GC 直接注入法を採用しているか、パノクトカラムは現在多くの試験研究機関で使用されているキャピラリーカラムに比べて分離性能が劣り、きょう雑成分の妨害を受けやすい。そこで、パノクトカラムとキャピラリーカラムの両者を用い、定量限界、絶対検量線法及び内標準法による添加回収率について比較検討した。また、規格試験法では *N,N*-シメチルホルムアミド(DMF)に溶解した樹脂を GC に直接注入する方法を採用している。本法は簡便であるか、注入口やカラムへのポリマーの残存などか問題になる可能性があることから、代替法としてのヘットスペース法と直接注入法間での検出感度、回収率及び繰り返し測定精度についても比較検討した。規格試験

法と同様に試料を DMF に溶解し、キャピラリーカラムに直接注入した場合、ピークの形状は保持時間が長い化合物ほとフロートになった。そこで、DMFより沸点が低く、注入口で気化しやすいテトラヒドロフラン(THF)を用いて試料を溶解したところ、ピーク形状が良好なガスクロマトグラムが得られた。また THF は粘性が低く、オートサンプラーの使用も可能であることから、キャピラリーカラムを用いた直接注入法での試料の溶媒として適していると考えられた。直接注入法での定量限界はパノクトカラムが 40ppm、キャピラリーカラムは 20ppm で、キャピラリーカラムがやや優れていた。添加回収率は絶対検量線法の場合、直接注入法で 83~94%、ヘントスペース法で 96~112%、また *p*-シエチルヘンセン(DEB)を内標準物質とした内標準法の場合、直接注入法で 96~102%、ヘントスペース法で 95~100%と、いずれの場合もほぼ同等の精度であった。再現性については直接注入法がヘントスペース法を上回っていた。市販のポリスチレン製品をそれぞれの方法で測定したところ、パノクトカラムを用いた直接注入法では、きょう雑ピークとの分離が不十分なためにエチルヘンセン、イソプロピルヘンセン及びヒスチレンの定量値が他法に比較して高い製品が認められ、キャピラリーカラムによる分離が必要であることが確認された。以上の結果と操作が簡便なことから代替法としてはキャピラリーカラムを用いた直接注入法が適していると考えられた。

食品衛生法ではナイロンを主成分とする合成樹脂ではカプロラクタムを、また、ポリメタクリル酸メチルを主成分とする合成樹脂ではメタクリル酸メチルをそれぞれ 20%エタノール溶出液中に 15ppm を超えて検出してはならないと規定している。これらの試験法にもパノクトカラムを用いた GC 法が採用されていることから、キャピラリーカラムへの転換について検討した。強極性の HP-WAX(0.25 mm i.d. × 30m, 膜厚 0.5 μm)と無極性で膜厚の DB-1(0.32 mm i.d. × 30m, 膜厚 5 μm)の 2 種類のキャピラリーカラムを用いてカプロラクタムとメタクリル酸メチルを測定し、比較検討した。両カラムともピーク形状及び検出感度に差は無かったが、カプロラクタムを HP-WAX で測定したガスクロマトグラムではヘースラインの上昇が認められた。DB-1 を用いて得られる検量線はいずれも原点をとる直線性を示し、再現性も良好であったことから、キャピラリーカラムには膜厚 5 μm の DB-1 カラムが適していると考えられた。

研究協力者

六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所	大嶋 智子	大阪市立環境科学研究所
大野 浩之	名古屋市衛生研究所	尾崎 麻子	大阪市立環境科学研究所
鈴木 昌子	名古屋市衛生研究所	金子 令子	東京都健康安全研究センター
他辺 克彦	大阪府立公衆衛生研究所	船山 恵市	東京都健康安全研究センター
柿本 幸子	大阪府立公衆衛生研究所	羽石菜穂子	東京都健康安全研究センター
藤田 忠雄	大阪市立環境科学研究所		

＜その 1＞ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン材質試験における

塩化ビニル及び塩化ビニリデン試験法の代替法の検討

研究協力者 大野浩之、鈴木昌子 名古屋市衛生研究所
研究協力者 六鹿元雄 国立医薬品食品衛生研究所

A 研究目的

ポリ塩化ビニルは可塑剤との相溶性に優れ、可塑剤の種類や量により軟質から硬質まで多種多様な製品が製造されており、食品関連分野ではラップフィルム、キャップシーリング、手袋、パイプ等に幅広く使用されている。また、ポリ塩化ビニリデンは透明性、耐熱性及びカスハリヤー性に優れた特性を有し、ソーセージ、チーズ等のケーシングフィルムや家庭用ラップフィルムに用いられている。

これらの合成樹脂は、ポリ塩化ビニルでは塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンでは塩化ビニリデンを各々原料モノマーとして用い、重合反応により製造されるか、この製造過程において未反応のモノマーが材質中に残存することがある。これらのモノマーは発がん性があり、IARC (International Agency for Research on Cancer) において、塩化ビニルはグループ 1 (ヒトに対して発がん性がある)、塩化ビニリデンはグループ 3 (動物に対する発がん性は限定的であり、ヒトに対する発がん性は不明) に分類されている。このため、我が国では食品衛生法により個別に材質規格が設定され、ポリ塩化ビニル中の塩化ビニルが 1 ppm 以下¹⁾、ポリ塩化ビニリデン中の塩化ビニリデンが 6 ppm 以下²⁾に規制されている。

食品衛生法で定める規格試験はいずれもガスクロマトグラフ法が採用されているか、試料の前処理には塩化ビニル¹⁾ではテトラヒドロフランによる溶解法、塩化ビニリデン²⁾では四塩化炭素・テトラヒドロフラン混液に

よる抽出法が規定されている。

前者は溶解した樹脂自体が直接ガスクロマトグラフに注入されるため、カラムの汚染や劣化が起りやすく、溶媒ピークをカラムから追い出すのに長時間を要する等の欠点が見られる。このため、樹脂成分の除去に通気法⁴⁾⁶⁾を組み合わせて行われることもあるか、特別な器具が必要となり分析操作も煩雑となる。後者では抽出溶媒として使用する四塩化炭素が有害物質であると同時にオゾン層破壊物質にも指定され、1995 年末で生産が全廃されたため、入手が困難となっており、試験法を早急に改訂する必要がある。

また、これらの試験法は共に分析カラムにパノクトカラムを使用しているため、測定感度が低く、きょう雑成分由来のピークによる誤認等の問題点があり、分離性能が高いキャピラリーカラムへの切り替えも課題の一つである。さらに、ポリ塩化ビニリデンは単一の加工が困難であり、通常、塩化ビニル等との共重合体として使用されるため、これら重合体の試験検査を行う上では、両モノマーを同時に分析可能な方法が有用である。

そこで、本研究ではこれらの規格試験法の代替法としてヘッドスペース法を適用し、塩化ビニル及び塩化ビニリデンの高感度同時分析法を検討したので報告する。

B 研究方法

1 試料

ポリ塩化ビニル製品 しょうゆ、ウスター

ソース、菓子、のり等の容器及び食品用として販売されていた空容器 16 検体、家庭用ラノプフィルム 3 検体、パイプ（水道用硬質管） 2 検体

ポリ塩化ビニリテン製品 魚肉ソーセージ、プロセスチーズ等の包装済みのケーシングフィルム 8 検体、家庭用ラノプフィルム 2 検体

塩化ビニリテン含有フィルム 塩化ビニリテンが残留するように特別に調製されたポリ塩化ビニリテン製のフィルム 2 検体

2 試薬及び標準溶液

N,N-ノメチルアセトアミド (DMA) 特級又は有機合成用、和光純薬工業(株)製、関東化学(株)製又は東京化成工業(株)製

塩化ビニル標準溶液 10 µg/ml (エタノール溶液)、関東化学(株)製

塩化ビニリテン標準品 純度 99 %、Sigma-Aldrich 社製

塩化ビニリテン標準溶液 100 ml のメスフラスコに約 98 ml の DMA を入れてシリコンコム栓をした後、シリコンコム栓を通して塩化ビニリテン標準品を正確に 250 µL 注入し、さらにシリコンコム栓を通して DMA を注入して 100 ml とした。この液 1 ml を採り、DMA を加えて 50 ml とした (60 µg/ml)。

3 装置及び器具

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) ガスクロマトグラフ HP6890 Series PLUS、質量分析計 HP5973、以上 Hewlett Packard 社製

ヘットスペースサンプラー (HS) HP7694、Hewlett Packard 社製

水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) GC-14B、(株)島津製作所製

ヘットスペース用ハイアル 容積 20 ml のアルミキャノプ式ハイアル、Agilent Technologies 社製

ハイアル用セプタム PTFE/シリコーンラバーセプタム、シーエルサイエンス(株)製
ガスタイトシリノシ プレノシャーロックシリノン (1 ml) に横穴針を装着したもの、Precision Sampling 社製

恒温槽 ガスクロマトグラフ用オープン、GC-14A 又は GC-14B のオープン、(株)島津製作所製

4 測定条件

(1) GC/MS

カラム CP-PoraBOND Q (0.25 mm i.d. × 25 m、膜厚 3 µm)、Varian 社製

カラム温度 80 °C (1 min) - 10 °C/min - 250 °C (10 min)

庄入口温度 200 °C

インレット温度 250 °C

イオン源温度 230 °C

キャリアーガス He、57 kPa

スプリット比 1/10

イオン化電圧 70 eV (EI モード)

測定モード SIM

モニターイオン (m/z)

塩化ビニル 62*、64、27

塩化ビニリテン 61*、96、98

(* 定量用イオン)

(2) GC-FID

カラム、カラム温度、庄入口温度、スプリット比は GC/MS と同じ

検出器温度 250 °C

キャリアーガス N₂、75 kPa

メイクアップガス N₂、40 ml/min

(3) 公定法 (GC-FID)

① 塩化ビニル

カラム ガラス製、3.2 mm i.d. × 2 m

カラム充てん剤 15 % Ucon LB 550X / Chromosorb W/AW、DMCS (80~100 mesh)、信和化工(株)製

カラム温度 50 °C (5 min) - 10 °C/min -

150 °C (15 min)

注入温度、検出器温度 150 °C

キャリアーガス N₂、80 kPa

② 塩化ビニリデン

カラム ガラス製、3.2 mm i.d. × 2 m

カラム充てん剤 10% Silicone DC 550 /
Chromosorb W/AW、DMCS (60~80 mesh)、
信和化工(株)製

カラム温度 50 °C

注入温度、検出器温度 150 °C

キャリアーガス N₂、70 kPa

5 ヘッドスペース法

試料を約 5 mm 角に細切し、ヘッドスペース用ハイアルにその 0.5 g を精密にはかり、DMA 2.5 ml を加えた後、直ちにセプタムで密栓した。このハイアルを常温で時々振り混ぜながら一晩放置し、試料を十分に膨潤させた後、90 °C の恒温槽中で適宜振り混ぜながら 1 時間加熱し、カスタイロシリシンを用いてヘッドスペースガス 0.5 ml を抜き取り、GC/MS 又は GC-FID に手動注入した。また、HS/GC/MS では試料を膨潤させた後、ハイアルを HS にセットし下記の操作条件に従い GC/MS に自動注入した。

HS 操作条件

オープン温度 90 °C

サンプルループ温度 100 °C

トランスファーライン温度 100 °C

ハイアル平衡時間 60 分

サンプルループ充填時間 0.1 分

サンプルループ平衡時間 0.1 分

注入時間 0.5 分

注入量 1 ml

6 検量線の作成

ヘッドスペース用ハイアルに DMA 2.5 ml を加え、塩化ビニル又は塩化ビニリデン標準

溶液 5~250 µL をすばやく添加し直ちに密栓した。各々の濃度について上記のように GC/MS、HS/GC/MS、GC-FID により分析を行い、得られた定量用イオンピーク面積又はピーク面積により検量線を作成した。

7 添加回収試験

ヘッドスペース用ハイアルに試料 0.5 g を精密にはかり、DMA 2.5 ml を加えた後、塩化ビニル又は塩化ビニリデン標準溶液 5 又は 50 µL をすばやく添加し直ちに密栓して GC/MS 及び HS/GC/MS により分析を行った。

8 公定法

食品衛生法に従い、塩化ビニル¹⁾では試料 1.0 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、また、塩化ビニリデン²⁾では試料 1.0 g を四塩化炭素-テトラヒドロフラン (7/3) 20 ml を用い 50 °C で 30 分間抽出した後、各々の 10 µL を GC-FID により分析した。

C 研究結果及び考察

1 ガスクロマトグラフィーによる測定

(1) キャピラリーカラム

食品衛生法の塩化ビニル及び塩化ビニリデンの規格試験では分析用カラムとしてパナクトカラムの使用が規定されており、前者では Ucon oil LB 550X や Chromosorb 104、後者では Silicone DC 550 が使用されている。しかし、いずれも分離性能が低いため、材質中のきょう雑成分による妨害やピーク誤認等の問題点があり、測定感度も十分とは言えない。

このため、一般に広く使用される WCOT (wall coated open tubular) 型キャピラリーカラム DB-1 及び DB-1301 (共に 0.25 mm i.d. × 60 m、膜厚 1 µm) を用いて検討したところ、これらは共にカラム温度を 40 °C 以下に設定しても塩化ビニルときょう雑成分の分離が十分ではなく、ピーク形状もフロートとなるため、

塩化ビニル等の測定には適していなかった。

一方、カラム内壁にポラスポリマーが固定された PLOT (porous layer open tubular) 型キャピラリーカラムは比較的高いカラム温度を設定することか可能であり、揮発性化合物の分離に適している。PLOT カラムは振動等によってポリマー粒子が剥離しやすく検出器を汚染する欠点があったか、最近では粒子が剥離しない化学結合型か市販され GC/MS にも使用できるようになった。そこで、化学結合型 PLOT カラム CP-PoraBOND Q (0.25 mm ϕ × 25 m、膜厚 3 μ m) を用い、カラム初期温度を 80 °C とし昇温分析を試みたところ、両モノマーは良好に分離し GC/MS、GC-FID のいずれにおいても同時分析が可能となった。従って、本研究ではこの PLOT カラムを使用して以下の分析法の検討を行った。

このカラム 2 本を GC/MS 及び GC-FID に各々装着し、GC/MS で 350 回以上、GC-FID で 200 回以上測定を繰り返し行ったか、どちらもピーク形状等に特に変化は見られず、カラムの耐久性にも問題はなかった。

(2) GC/MS

定量用イオンとして塩化ビニルでは m/z 62、塩化ビニリテンでは m/z 61 を用い、SIM モードにより測定した。また、確認用イオンとして塩化ビニルでは m/z 64 及び 27、塩化ビニリテンでは m/z 96 及び 98 を同時にモニターした。図 1 に示したように両モノマーは共に良好に分離し、きょう雑成分の影響も受けなかった。定量限界は塩化ビニルか 0.01 μ g/g、塩化ビニリテンか 0.06 μ g/g と高感度であり、検量線は塩化ビニルか 0.05~50 μ g/g、塩化ビニリテンか 0.3~300 μ g/g の広い範囲で良好な直線性を示した。これらの結果は HS/GC/MS においてもほぼ同様であり、手動及び自動注入による差はほとんどなかった。さらに、SCAN モード (m/z 20~100) による定性分析を検討したところ、塩化ビニルか 0.1 μ g/g、

塩化ビニリテンか 0.6 μ g/g と共に基準値の 1/10 量以上の濃度域において、標準品の保持時間及びスペクトルとの比較により同定・確認が可能であった。

(3) GC-FID

GC-FID においても両モノマーは良好に分離し、きょう雑成分の妨害を受けることなく測定することかできた (図 2)。60~75 分に巨大ピークが出現したか、分析に支障はなかった。このピークは塩化ビニル標準溶液の溶媒として使用されているエタノールのピークであり、標準溶液を添加した場合のみに見られ、試料の測定では観察されない。一例として、図 3 に塩化ビニルが検出されたパイプ 1 のガスクロマトグラムを示した。また、GC/MS においてもエタノールのピークはモニターイオンの m/z 27 を有するため検出されるか、両モノマーとは十分に分離しており、測定を妨害することは全くなかった。GC-FID の定量限界は塩化ビニルか 0.1 μ g/g、塩化ビニリテンか 0.6 μ g/g、検量線は塩化ビニルか 0.1~50 μ g/g、塩化ビニリテンか 0.6~300 μ g/g の範囲で良好な直線性を示した。

(4) 検出器の比較

上記の検討結果より検出器別の定量限界は GC/MS か基準値の 1/100、GC-FID か基準値の 1/10 であり、共に規格試験法としては十分な測定感度であった。ただし、質量分析計の方が 10 倍高感度であったうえ、選択性に優れており、きょう雑成分の影響を受けにくかった。しかも、SCAN モードによってピークの確認も可能であったため、GC/MS の方が本試験法には適していると考えられた。

(5) 注入口ライナー

容積の異なるスプリット注入用注入口ライナーを用い GC/MS により測定を行ったところ、容積 0.25 ml のライナーは 1.0 ml と比べてピーク面積が著しく減少し 1/10 以下となった。これはガス注入量よりライナーの容積

か小さいため、注入時にライナー内部の圧力が上昇し、過剰なガスがセプタムパーン流路から流出したためと考えられた。また、容積が10 mlであってもガラスウールが充填されたライナーを使用した場合にはピーク面積の減少が見られ、測定値が大きくばらついた。従って、ライナーはガス注入量以上の容積を有しガラスウールが充填されていないものを用いる必要があった。本研究ではGC/MS及びHS/GC/MSでは約10 ml、GC-FIDでは約0.7 mlのものを使用した。

(6) *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 中の妨害ピーク

国内試薬メーカー3社から特級又は有機合成用として市販されていた5種類のDMAを用い、GC/MS及びGC-FIDにおける妨害ピークの有無について調べた。各試薬は若干不純物ピークの出現パターンが異なっていたが、両モノマーを妨害するものは全く認められず、いずれの試薬を使用しても測定に影響はなかった。

2 ヘッドスペース法の検討

(1) 溶解溶媒

試料の溶解溶媒にテトラヒドロフラン、DMA及び*N,N*-ジメチルホルムアミドの3種類を用いて検討した。テトラヒドロフランは沸点が約66℃と低いため、加熱を行うとハイアル内部の圧力が上昇し、また、引火点も低いことから不相当と判断した。DMA及び*N,N*-ジメチルホルムアミドについては加熱しても安全性が高く、ヘッドスペース法での実績もある。そこで、様々な試料を用いて溶解性を観察したところ、DMAの方が硬質のポリ塩化ビニル製容器やポリ塩化ビニリデン製フィルムに対して若干溶解性が高かったため、DMAを選択した。

最適なDMAの添加量を求めるため、試料0.5 gに対してDMAを1、2.5及び5 ml添加

してピーク面積を比較した。各ピーク面積比は添加量5 mlに対して2.5 mlでは塩化ビニルが1.9倍、塩化ビニリデンが2.5倍、1 mlでは塩化ビニルが3.0倍、塩化ビニリデンが4.9倍といずれもDMA量が少量であるほど大きくなった。ただし、DMAを1 mlとすると試料の体積に比べて溶媒量が不足して溶解しにくい場合が見られたため、添加量は5 mlと比べても溶解性に遜色がなく、しかも高感度であった2.5 mlとした。

(2) 平衡温度及び時間

基準値相当の標準溶液を添加したハイアルを用い、各平衡温度におけるピーク面積比の挙動を調べたところ、両モノマーの面積比は共に100℃まで温度の上昇に伴って増加した(図4)。この傾向は塩化ビニルが検出されたポリ塩化ビニル製パイプ1及び塩化ビニリデン含有フィルムAを用いた場合でもほぼ同様であった。

今回検討したヘッドスペース法では後述するように試料を完全に溶解する必要のあることから、平衡温度はできる限り高く設定するのが望ましく、また、測定感度の向上及び分析時間の短縮に有効である。ただし、100℃以上では手動注入による誤差等により測定値がばらつく傾向が見られたため、比較的測定値が安定して得られた90℃で行うことにした。平衡温度90℃での平衡時間とピーク面積の関係性を調べたところ(図5)、0.5~3時間の範囲で両モノマーは共に一定したピーク面積値が得られた。従って、平衡時間はGCの分析サイクルやポリ塩化ビニル製硬質試料の溶解性等を考慮して1時間とした。

(3) ポリ塩化ビニル製硬質試料の溶解性

上記で設定した平衡条件の妥当性を調べるため、90℃で加熱し10~15分間おきに振り混ぜながら各種試料の溶解性について検討した。その結果、ポリ塩化ビニル製硬質試料の多くは1時間では溶解せず、樹脂の一部がハ

イアル底部に溶け残り、これらを完全に溶解するには、しょうゆ、ソース、のり用容器では2~25時間、パイプでは約4時間を要した。このため、塩化ビニルが検出されたパイプ1を用い、各平衡時間における塩化ビニルのピーク面積比の変動を調べたところ(図6)、1時間後の比率は4時間後の約76%と低く、溶け残りがある状態ではモノマーは十分に遊離せず、正確な測定が困難であることが判明した。

そこで、硬質試料を短時間に溶解されるため、ヘットスペース法を行う前にあらかじめハイアルを常温で一晩放置して試料を十分に膨潤させる方法を試みた。この方法によりパイプ1は30分程度で完全に溶解し、ピーク面積は1時間以内に平衡に達した。また、その他の硬質試料も15分程度で容易に溶解することが分かった。ただし、ラノプフィルムやケーシングフィルム等の軟質試料に関しては一晩放置しなくても30分以内に溶解したため、この操作は省略できる。

また、パイプ1を5mm角、2mm角及び1mm角に各々細切して溶解性の違いについて調べたが、いずれも試料の形状による差は認められなかった。

(4) 標準溶液の添加方法

検量線用標準溶液の添加方法として、マイクロシリンジを用いてDMAの液中に直接添加し直ちに密栓する方法と、密栓した後のハイアルに標準溶液をマイクロシリンジでセプタムを通してスパイクする方法について比較した。前者の方法では一つのハイアルに両標準溶液を同時に添加すると密閉に若干の時間を要するため揮散による損失が多くなり、ピーク面積が4~8%減少する場合は認められた。このため、各標準溶液を個別のハイアルに添加するか、もしくは揮散を防ぐためハイアルを水冷しながら行うことによって再現性よく測定することが可能となり、後者の方法

ともよく一致する結果が得られた。一方、後者の方法をHS/GC/MSで行った場合、標準溶液のスパイクによってきたハイアル用セプタムの穴から溶媒が漏れたため、定量性に問題が生じ、また、ヘットスペースサンプラーのオープン内に揮散し、パノキンが溶解したため適用できなかった。

(5) ガスタイトシリンジ

手動注入に使用したガスタイトシリンジは採取したガスを密閉することかでき、ガスの損失がほとんどないプレッシャーロック型を用いた。このシリンジに横穴針を装着することによって、ガスクロマトグラフの住入口セプタムやハイアル用セプタムによる針のつまりを防止することかできた。通常、ヘットスペース法ではガス採取時の凝縮を避けるためシリンジを加熱して使用することが多い。そこで、シリンジを90℃で5分間加熱して手動注入を行い、常温のシリンジを用いた場合と比較したか、両者のピーク面積にはほとんど差が認められず、特にシリンジを加熱して用いる必要はなかった。

3 添加回収試験

ポリ塩化ビニル製の食品用容器、ラノプフィルム、パイプ及びポリ塩化ビニリテン製のケーシングフィルム、ラノプフィルムを用い、GC/MS及びHS/GC/MSにより添加回収試験を行った(表1)。GC/MSは機関A、HS/GC/MSは機関Bで行い、添加量はいずれも基準値相当とその1/10量とした。その結果、GC/MSでは塩化ビニルが98.4~112.3%、塩化ビニリテンが101.2~107.0%、HS/GC/MSでは塩化ビニルが90.0~106.7%、塩化ビニリテンが85.2~108.3%といずれも良好な回収率が得られた。機関Aはこの代替法の開発を行い分析に熟知していたのに対し、機関Bははじめての測定であったにも関わらず良好な結果が得られたことから、本法はハリテーションの

観点からも規格試験法として適当であると考えられた。

4 公定法との比較

塩化ビニルが検出されたパイプ1及び塩化ビニリテン含有フィルムA、Bを用い、GC/MSと公定法との測定値を比較した(表2)。パイプ1の塩化ビニルはGC/MSが0.61 µg/g、公定法が0.59 µg/g、含有フィルムA及びBの塩化ビニリテンはGC/MSが6.26及び4.36 µg/g、公定法が6.2及び4.6 µg/gといずれもほぼ一致した。しかし、公定法の定量限界は塩化ビニルが0.3~0.4 µg/g、塩化ビニリテンが1.0~1.2 µg/gと本法に比べて測定感度が低く、しかも、パノクトカラムを使用するため、近接するきょう雑成分由来のピークとの分離が不十分となり、測定値のばらつきも大きかった。図7及び8に示したように、パイプ1では塩化ビニルピークの直後に不純物ピークが出現して分離が不十分となり、また、含有フィルムBでは塩化ビニリテンピークの直前に出現した不純物ピークが重なり、分離することかてきなかった。一方、本法は分離性能が高いキャピラリーカラムCP-PoraBOND Qを使用することによりきょう雑成分による妨害が全く見られず、再現性も良好であり、試験法として有用であると考えられた。

5 試料の測定

GC/MSによりポリ塩化ビニル製品21検体及びポリ塩化ビニリテン製品10検体の測定を行った(表3)。その結果、パイプ1及びパイプ2から塩化ビニルが0.61及び0.01 µg/g検出されたか、その他の容器包装はいずれも定量限界未満であった。なお、パイプに関しては食品衛生法の規制対象外である。

D 結論

現行の塩化ビニル及び塩化ビニリテンの規

格試験法は、有害試薬である四塩化炭素の使用、パノクトカラムによるきょう雑成分由来のピークの誤認、カラムの汚染や劣化等の問題点が指摘されている。そこで、これらの試験法としてヘントスペース法を適用し、有害試薬を用いず、両モノマーを同時に高感度分析する方法を検討した。

その結果、溶解溶媒にDMAを用い試料を膨潤させた後、90℃で1時間加熱してヘントスペース法を行い、GC/MS又はGC-FIDにより測定する方法を確立した。GC-FIDの定量限界は塩化ビニルが0.1 µg/g、塩化ビニリテンが0.6 µg/gと共に基準値の1/10であり、規格試験法として十分な測定感度であった。また、GC/MSではさらにGC-FIDより10倍高感度であり、しかも、検出されたピークの同定・確認も可能であった。本法の添加回収率は手動注入では塩化ビニルが98.4~112.3%、塩化ビニリテンが101.2~107.0%、自動注入では塩化ビニルが90.0~106.7%、塩化ビニリテンが85.2~108.3%といずれも良好であった。本法はきょう雑成分の影響を受けることなく、操作も比較的簡便であり、再現性の高い試験法であった。

E 文献

- 1) 厚生省告示第17号(1977年) 昭和52年2月18日
- 2) 厚生省告示第109号(1980年) 昭和55年6月20日
- 3) 茂木幸夫、上田和男、田中博美、大田実 日本水産学会誌、**42**、1387-1394(1976)
- 4) 加藤クニ、中岡正吉、福井昭三 神奈川県衛生研究所研究報告、**6**、69-72(1976)
- 5) Dennison, J L, Breder, C V, McNeal, T, Snyder, R C, Roach, J A, Sphon, J A, J Assoc Off Anal Chem, **61**, 813-819(1978)
- 6) 日本薬学会 衛生試験法・注解 2000、593(2002)

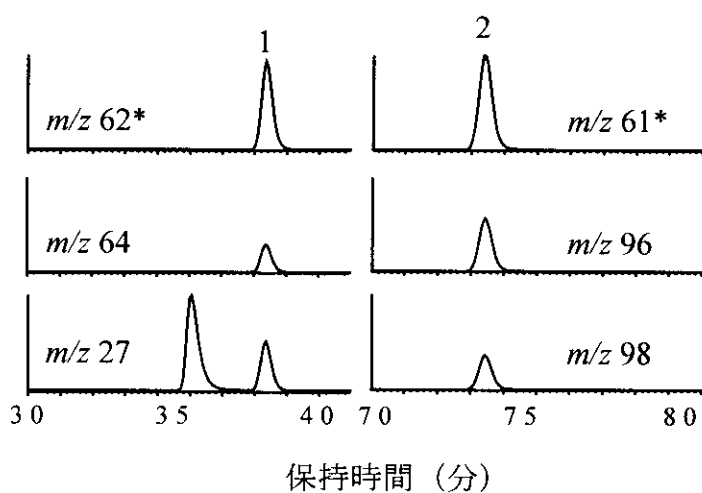


図1 GC/MSによる標準溶液のイオンクロマトグラム

1 塩化ビニル、2 塩化ビニリテン

添加量 塩化ビニル 10 $\mu\text{g/g}$ 、塩化ビニリテン 60 $\mu\text{g/g}$ 相当

* 定量用イオン

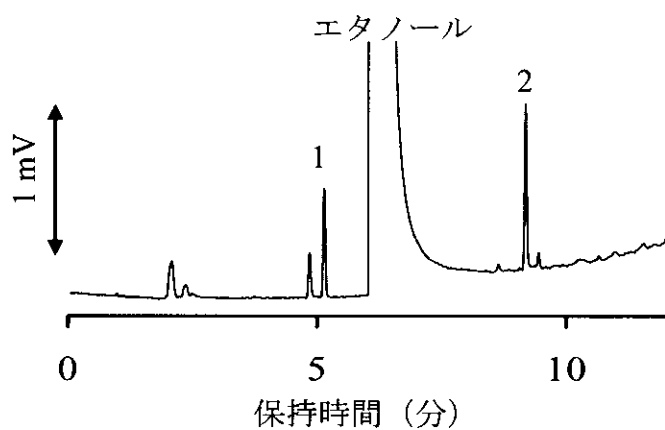


図2 GC-FIDによる標準溶液のガスクロマトグラム

1 塩化ビニル、2 塩化ビニリテン

添加量 塩化ビニル 10 $\mu\text{g/g}$ 、塩化ビニリテン 60 $\mu\text{g/g}$ 相当

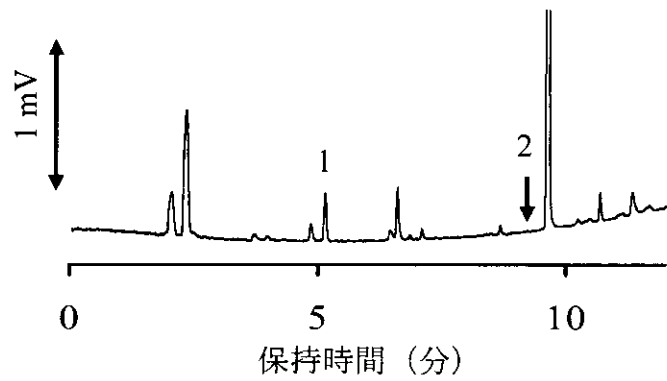


図3 GC-FIDによるパイプ1のガスクロマトグラム

1 塩化ビニル、2 塩化ビニリテン

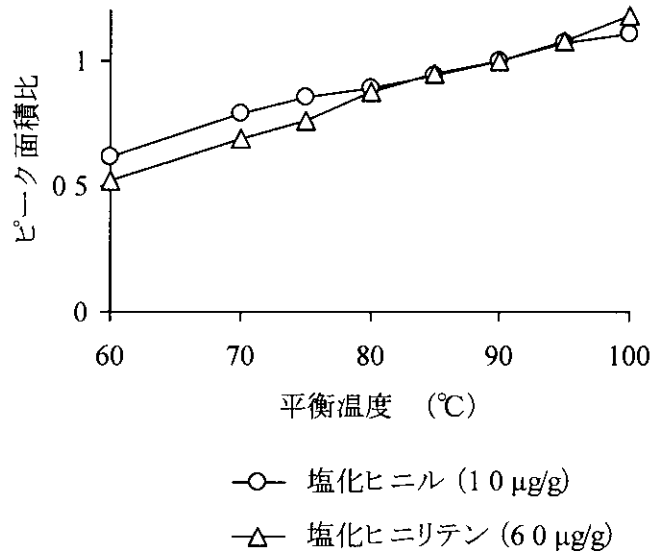


図4 ヘットスペース法における平衡温度とピーク面積比の関係

平衡時間を1時間とし、GC/MSにより測定した。