

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どブロードになった。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ックドカラムが 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%、ヘッドスペース法で 96~112%、また *p*-ジエチルベンゼン (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%、ヘッドスペース法で 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ッド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、パックド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ベンゼン、イソプロピルベンゼン及び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ックドカラムを用いた 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ベ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
池辺 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、耐熱性及びガスバリア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が、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が、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),3)}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⁾⁵⁾が組み合わせて行われることもあるが、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ックド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で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、家庭用ラップフィルム 3 検体、パイプ（水道用硬質管） 2 検体

ポリ塩化ビニリデン製品：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、家庭用ラップフィルム 2 検体

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

2. 試薬及び標準溶液

N,N-ジ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

塩化ビニリデン標準品：純度 99 %、Sigma-Aldrich 社製

塩化ビニリデン標準溶液：100 ml のメスフラスコに約 98 ml の DMA を入れてシリコーンゴム栓をした後、シリコーンゴム栓を通して塩化ビニリデン標準品を正確に 250 µL 注入し、さらにシリコーンゴム栓を通して 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

ヘッド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

ヘッドスペース用バイアル：容積 20 ml のアルミキャップ式バイアル、Agilent Technologies 社製

バイアル用セプタム：PTFE/シリコーンラバーセプタム、ジーエルサイエンス(株)製

ガスタイトシリンジ：プレッシャーロックシリンジ (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)

注入口温度：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

塩化ビニリデン：61*、96、98

(* 定量用イオン)

(2) GC-FID

カラム、カラム温度、注入口温度、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)

注入口温度、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

注入口温度、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 角に細切り、ヘッドスペース用バイアルにその 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。このバ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、ガスタイトシリンジ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、バイアルを 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

バイアル平衡時間：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

ヘッドスペース用バイアルに 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

ヘッドスペース用バイアルに試料 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) 20ml 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ックド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、ピーク形状もブロードとなるため、

塩化ビニル等の測定には適していなかった。

一方、カラム内壁にポー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が可能であり、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が、最近では粒子が剥離しない化学結合型が市販され 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 i.d.×25 m、膜厚 3 μm) 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が、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、塩化ビニリデンでは 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、塩化ビニリデンでは 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が 0.01 μg/g、塩化ビニリデンが 0.06 μg/g と高感度であり、検量線は塩化ビニルが 0.05~5.0 μg/g、塩化ビニリデンが 0.3~30.0 μg/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、塩化ビニルが 0.1 μg/g、

塩化ビニリデンが 0.6 μg/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ができた (図 2)。6.0~7.5 分に巨大ピークが出現したが、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が、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が 0.1 μg/g、塩化ビニリデンが 0.6 μg/g、検量線は塩化ビニルが 0.1~5.0 μg/g、塩化ビニリデンが 0.6~30.0 μg/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 が基準値の 1/100、GC-FID が基準値の 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