

が小さいため、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ジ流路から流出したためと考えられた。また、容積が1.0 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1.0 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、加熱を行うとバ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バイアルを用い、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があることから、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が1時間では溶解せず、樹脂の一部がバ

バ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2~2.5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、ヘッドスペース法を行う前にあらかじめバ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、ラッ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、密栓した後のバ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バ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%減少する場合が認められた。このため、各標準溶液を個別のバイアルに添加するか、もしくは揮散を防ぐためバイアルを氷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できたバ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、ヘッドスペースサンプラーのオープン内に揮散し、パッキング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ができ、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注入口セプタムやバイアル用セプタムによる針のつまりを防止することができた。通常、ヘッド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が、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、ラップフィルム、パイプ及びポリ塩化ビニリデン製のケーシングフィルム、ラップフィルムを用い、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%、塩化ビニリデンが101.2~107.0%、HS/GC/MSでは塩化ビニルが90.0~106.7%、塩化ビニリデンが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は初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、本法はバリデーションの

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及び塩化ビニリデン含有フィルム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の塩化ビニリデンは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、塩化ビニリデンが1.0~1.2 µg/gと本法に比べて測定感度が低く、しかも、パックド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では塩化ビニリデンピークの直前に出現した不純物ピークが重なり、分離することができなかった。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デン製品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検出されたが、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デンの規

格試験法は、有害試験薬である四塩化炭素の使用、パックド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ッドスペース法を適用し、有害試験薬を用いず、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時間加熱してヘッドスペース法を行い、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、塩化ビニリデンが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%、塩化ビニリデンが101.2~107.0%、自動注入では塩化ビニルが90.0~106.7%、塩化ビニリデンが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、田中禰美、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)

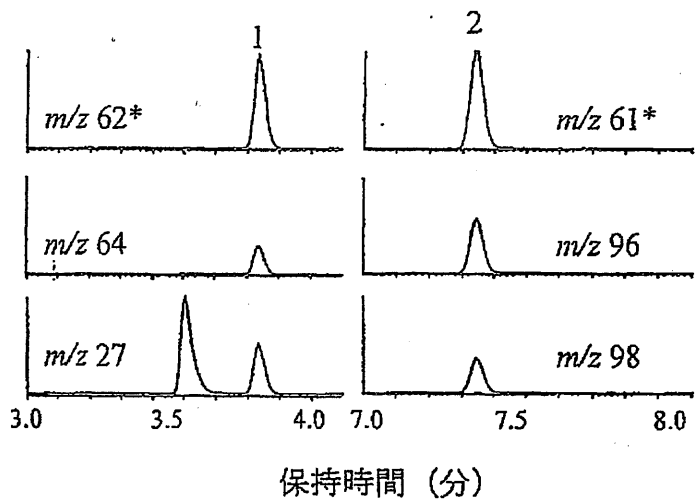


図1 GC/MSによる標準溶液のイオンクロマトグラム

1: 塩化ビニル、2: 塩化ビニリデン

添加量: 塩化ビニル 1.0 $\mu\text{g/g}$ 、塩化ビニリデン 6.0 $\mu\text{g/g}$ 相当

* 定量用イオン

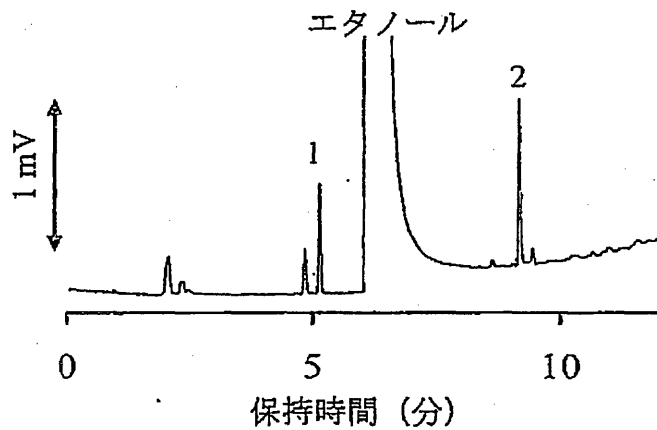


図2 GC-FIDによる標準溶液のガスクロマトグラム

1: 塩化ビニル、2: 塩化ビニリデン

添加量: 塩化ビニル 1.0 $\mu\text{g/g}$ 、塩化ビニリデン 6.0 $\mu\text{g/g}$ 相当

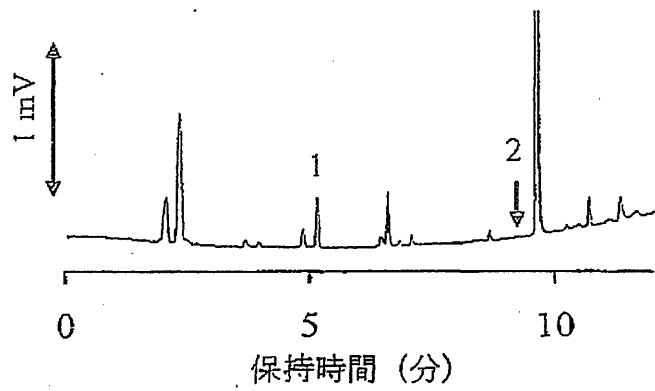


図3 GC-FIDによるパイプ1のガスクロマトグラム

1: 塩化ビニル、2: 塩化ビニリデン

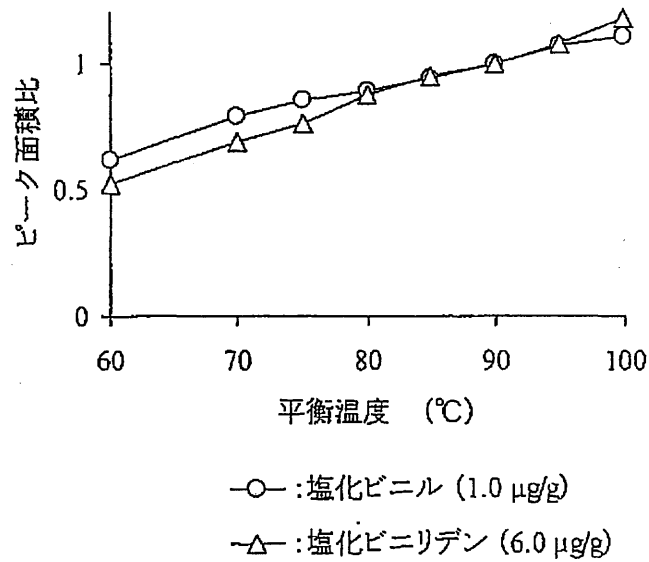


図4 ヘッドスペース法における平衡温度とピーク面積比の関係

平衡時間を1時間とし、GC/MSにより測定した。

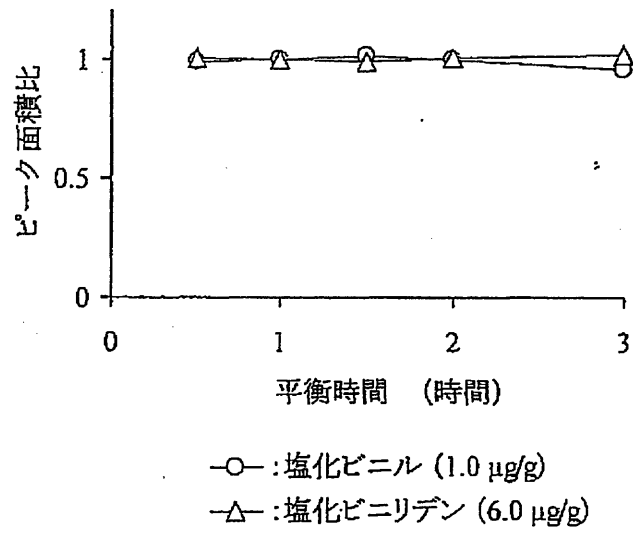


図5 ヘッドスペース法における平衡時間とピーク面積比の関係

平衡温度を90°Cとし、GC/MSにより測定した。

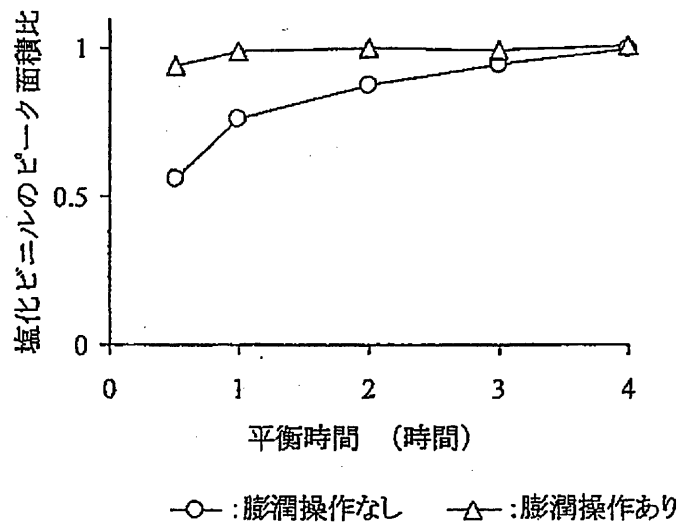


図6 パイプ1における一晩放置による膨潤操作の効果

90°Cで1時間加熱後、GC/MSにより測定した。

表1 GC/MS及びHS/GC/MSによる塩化ビニル及び塩化ビニリデンの添加回収試験

試料	材質	添加量 (µg/g)		回収率 (%)		分析方法
		塩化ビニル	塩化ビニリデン	塩化ビニル	塩化ビニリデン	
食品用容器 4	PVC	0.1	—	112.3 ± 0.9	—	GC/MS
		1.0	—	101.6 ± 1.1	—	
食品用容器 16	PVC	0.1	0.6	106.7 ± 5.8	107.8 ± 6.9	HS/GC/MS
		1.0	6.0	95.0 ± 7.0	91.1 ± 8.9	
ラップ フィルム 1	PVC	0.1	—	98.4 ± 2.9	—	GC/MS
		1.0	—	103.6 ± 3.4	—	
		0.1	0.6	103.3 ± 5.8	105.6 ± 12.5	HS/GC/MS
		1.0	6.0	90.0 ± 4.4	85.2 ± 5.6	
パイプ 2	PVC	0.1	—	108.7 ± 2.3	—	GC/MS
		1.0	—	106.1 ± 2.1	—	
ケーシング フィルム 1	PVDC	0.1	0.6	107.6 ± 4.2	107.0 ± 0.8	GC/MS
		1.0	6.0	101.4 ± 1.0	101.2 ± 1.2	
ラップ フィルム 4	PVDC	0.1	0.6	100.4 ± 4.5	106.5 ± 4.2	GC/MS
		1.0	6.0	102.2 ± 3.9	106.2 ± 4.0	
		0.1	0.6	105.0 ± 7.1	108.3 ± 7.1	HS/GC/MS
		1.0	6.0	97.0 ± 6.2	93.2 ± 7.3	
ラップ フィルム 5	PVDC	0.1	0.6	100.0 ± 0.0	102.8 ± 6.7	HS/GC/MS
		1.0	6.0	94.3 ± 2.5	91.7 ± 2.6	

PVC : ポリ塩化ビニル、PVDC : ポリ塩化ビニリデン

回収率 : 各試料に塩化ビニル又は塩化ビニリデンを添加し、3~4試行の平均値 ± S.D.で示した。

表2 モノマー含有試料におけるGC/MS及び公定法の測定値の比較

試料	測定対象モノマー	測定値 (µg/g)	
		GC/MS	公定法
パイプ 1	塩化ビニル	0.61 ± 0.01	0.59 ± 0.04
塩化ビニリデン含有フィルム	A 塩化ビニリデン	6.26 ± 0.32	6.2 ± 0.4
	B 塩化ビニリデン	4.36 ± 0.07	4.6 ± 0.2

測定値 : 3~4試行の平均値 ± S.D.で示した。

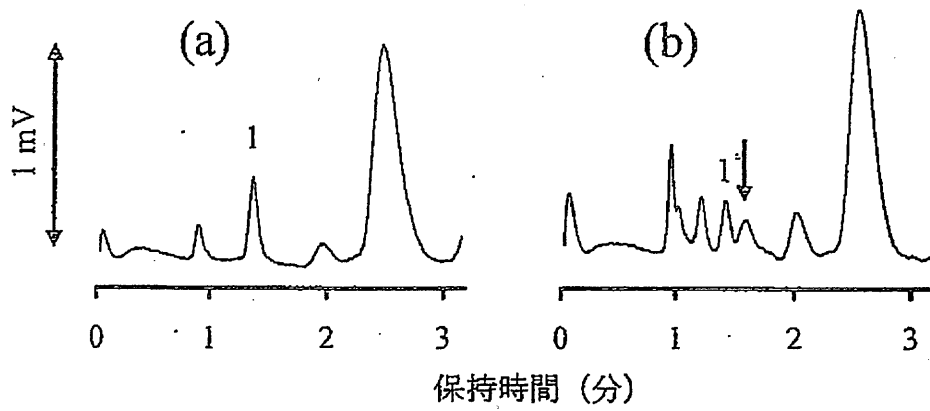


図7 公定法によるパイプ1のガスクロマトグラム

(a): 標準溶液 (1.0 $\mu\text{g/g}$ 相当)、(b): パイプ1
1: 塩化ビニル

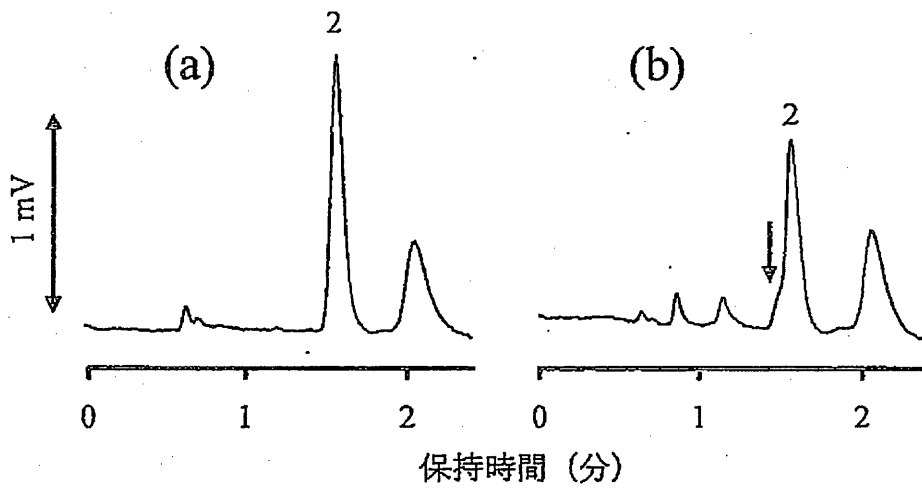


図8 公定法による塩化ビニリデン含有フィルムのガスクロマトグラム

(a): 標準溶液 (6.0 $\mu\text{g/g}$ 相当)、(b): 塩化ビニリデン含有フィルムB
2: 塩化ビニリデン

表3 GC/MSによる試料の測定結果

試料		含有量 (µg/g)		材質	用途
		塩化ビニル	塩化ビニリデン		
食品用容器	1	<0.01	<0.06	PVC	しょうゆ
	2	<0.01	<0.06	PVC	ウスターソース
	3	<0.01	<0.06	PVC	ウスターソース
	4	<0.01	<0.06	PVC	梅干し
	5	<0.01	<0.06	PVC	サラダ
	6	<0.01	<0.06	PVC	タルタルソース
	7	<0.01	<0.06	PVC	ごま
	8	<0.01	<0.06	PVC	タルト
	9	<0.01	<0.06	PVC	菓子
	10	<0.01	<0.06	PVC	菓子
	11	<0.01	<0.06	PVC	菓子
	12	<0.01	<0.06	PVC	菓子
	13	<0.01	<0.06	PVC	のり
	14	<0.01	<0.06	PVC	のり
	15	<0.01	<0.06	PVC	のり
	16	<0.01	<0.06	PVC	ところてん
ラップフィルム	1	<0.01	<0.06	PVC	家庭用
	2	<0.01	<0.06	PVC	家庭用
	3	<0.01	<0.06	PVC	家庭用
パイプ	1	0.61	<0.06	PVC	水道用硬質管
	2	0.01	<0.06	PVC	水道用硬質管
ケーシングフィルム	1	<0.01	<0.06	PDVC	ウィンナーソーセージ
	2	<0.01	<0.06	PDVC	魚肉ソーセージ
	3	<0.01	<0.06	PDVC	魚肉ソーセージ
	4	<0.01	<0.06	PDVC	魚肉ソーセージ
	5	<0.01	<0.06	PDVC	魚肉ソーセージ
	6	<0.01	<0.06	PDVC	プロセスチーズ
	7	<0.01	<0.06	PDVC	プロセスチーズ
	8	<0.01	<0.06	PDVC	ういろう
ラップフィルム	4	<0.01	<0.06	PDVC	家庭用
	5	<0.01	<0.06	PDVC	家庭用

PVC : ポリ塩化ビニル、PVDC : ポリ塩化ビニリデン