

# 食品・容器包装中の塩化ビニルモノマー について

Studies on vinyl chloride monomer in foods,  
vessels and wrappings

理化学課 鈴木 俊一 大森 茂  
師尾 寿子 五本 秀子  
川越 章善 富所 謙吉  
秋葉 亨

## I 緒 言

塩化ビニルモノマー（以下VCM）は、常温では無色の気体であり、食品容器や包装として多方面で使用されている塩化ビニル樹脂製造の際の単量体である。昭和48年、米國で塩化ビニル樹脂製ボトル入りのウイスキーからVCMが検出され、それに端を発し、我國でも容器包装、食品中に残留するVCMを認め、その人体に及ぼす影響が問題となった。今回我々は、11月末より、塩化ビニル樹脂、さらに食品中のVCMの試験方法について検討し、加えて実態調査を行なったので報告する。

## II 実験方法

### 1) 装 置

ガスクロマトグラフ：日立073型，FID

### 2) 測定条件

カラム充填剤：

① 10%Ucon oil 50LB550X/Anakrom SD(70~80 mesh)内径3mm  
長さ2mガラスカラム

② 20%TCP/Chromosorb WAW DMCS(60~80 mesh)内径3mm長さ3m  
ガラスカラム

カラム温度：60°C

試料注入部・検出部温度：150°C

感度：RANGE~1

ATTENUATION~1

キャリアーガス：N<sub>2</sub> ①2.2ml/min ②3.3ml/min

水素ガス：0.6kg/cm<sup>2</sup>

空気：1.2kg/cm<sup>2</sup>

試料注入量：10  $\mu$ l

### 3) 試 薬

VCM標準溶液：関東化学製1  $\mu$ g/ml(エタノール溶液)

テトラヒドロフラン：テトラヒドロフラン(特級)に硫酸第一鉄を加えて蒸留し、ガスクロマトグラフィー条件で測定して、VCMのピークを妨害する不純物のないもの。

エタノール：和光純薬製、精密分析用エタノール

### 4) 試験溶液の調製

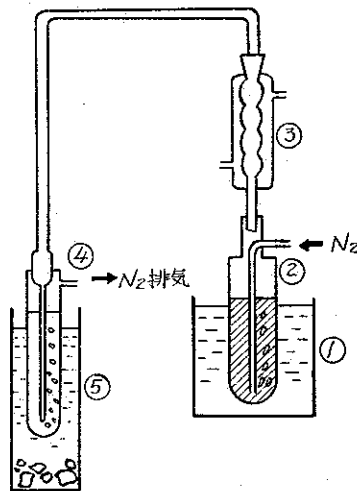
#### (1) 塩化ビニル樹脂製容器包装中のVCM<sup>1)2)</sup>

試料0.5gを細切し、共栓試験管に入れ、テトラヒドロフランを加えて時々振りまぜながら一夜冷所に放置して溶解する。ついで、冷所でテトラヒドロフランを加えて全量を10mlとし、試験溶液とする。

#### (2) 食品中のVCM<sup>2)</sup>

食品10gを試料用40ml試験管に採取し、エタノール20mlに懸濁させ、図1の装置に組み込む。浴温を60°C、窒素ガス流量を60ml/minに設定し、VCM捕集管にはあらかじめエタノール10mlを入れておく。60分間、VCMを追い出し、その捕集管中のエタノール溶液を試験溶液とする。

図1 食品中のVCM捕集装置



- ① 水浴(60°C)
- ② 試料用40ml試験管
- ③ 還流冷却管
- ④ VCM捕集管
- ⑤ ドライアイス-アセトン浴

### III 結果と考察

#### 1 検量線の作成

VCM標準溶液 ( $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ ) を, II-2) の測定条件でガスクロマトグラフに注入し, 得られたガスクロマトグラムが図2である。VCMのピークは, 注入して1分後に現われ, 2分以後は溶媒のピークが約40~60分間続く。このようにして作成した検量線は直線性を示し, 検出限界は容器包装中で0.5 ppm, 食品中で0.03 ppmであった。(いずれも充填剤はUcon oil)

図2 VCMガスクロマトグラム

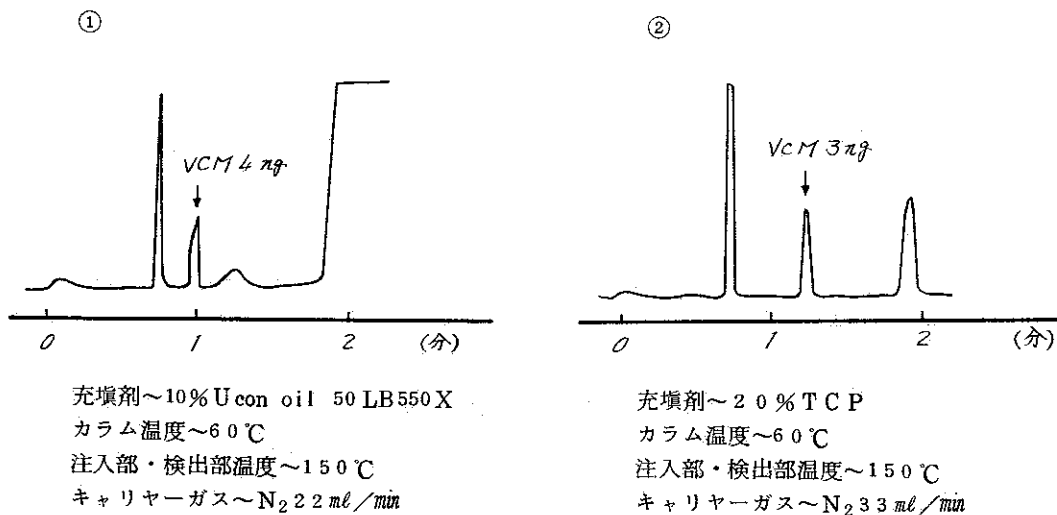
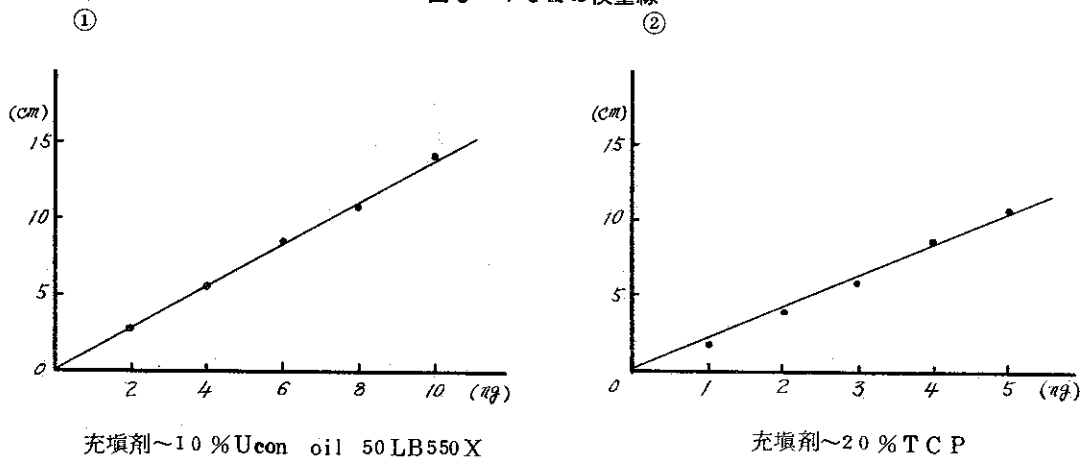


図3 VCMの検量線

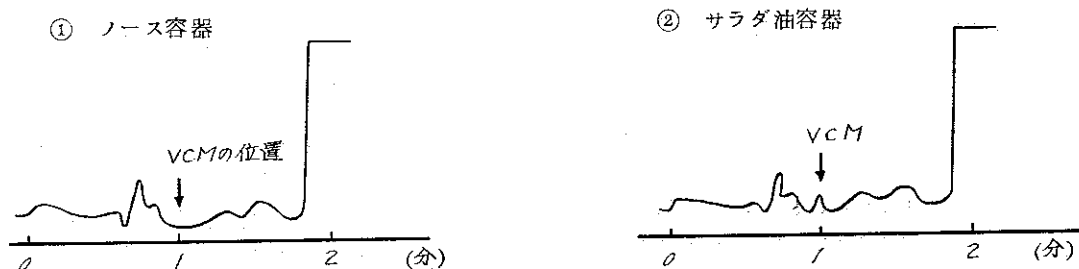


#### 2 塩化ビニル樹脂製容器包装中のVCM

試料をII-4) - (1)の操作に従って試験溶液を調製し, 10  $\mu\text{l}$  注入して得られたガスクロマ

トグラムが図4である。TCPカラムでは、VCMピークを妨害するピークが生ずることがあり、定量には不向きであると思われる。なお、この試験溶液を数回注入すると、カラムの注入部側に樹脂が固まり、VCMピークが数秒ずれたり、バックグラウンドの乱れを生ずる事がある。さらに、溶媒（テトラヒドロフラン）のピークが約60～80分間続くことも加わって、1日に4～5検体しか検査できないという欠点があり、今後、検討の余地があると考えられる。

図4 容器・包装のガスクロマトグラム  
 充填剤～10%Ucon oil  
 50LB550X



### 3. 食品中のVCM

試料をII-4) - (2)の操作に従って試験溶液を調製し、得られたガスクロマトグラムが図5である。前述同様、TCPカラムでは、食品成分に起因すると思われる妨害ピークが認められ、定量には不向きである。食品の添加回収率は86～94%と良好な結果が得られた。(表1)

図5 食品のガスクロマトグラム  
 充填剤～10%Ucon oil  
 50LB550X

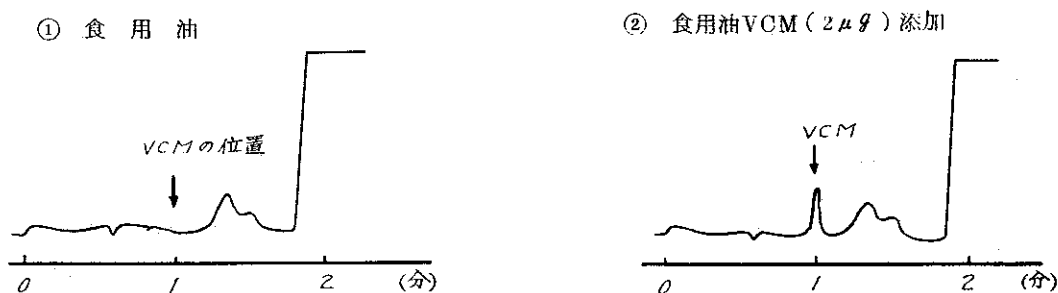


表 1 食用油中のVCM添加回収率

VCM添加量	浴温	通気時間・流量	VCM回収率
2 μg	60℃	60分, 60ℓ/min	① 86%
			② 94%
			③ 94%

#### 4 検査成績

収去、一般依頼、自主検査した55検体の調査結果を表2に示した。55検体中、容器包装から0.5～10 ppm 検出されたものは2検体、10 ppm 以上検出されたものは6検体であり、残り47検体については不検出であった。10 ppm 以上検出されたサラダ油3検体及びめんつゆ2検体については、食品中のVCMも検査を行なった。一般に、容器中にVCMが1～2 ppm 以上あると食品中に溶出するといわれているが、今回の調査でもVCMが高濃度であるものは、食品中でも検出された。サラダ油への移行度がめんつゆに比べ高くなっているが、これはボトル詰め状態でVCMが油により多く溶解するのか、または油の粘性により揮散しにくくなっているのか、と考えられる。容器中より10 ppm 以上検出されたサラダ油、めんつゆは、いずれも昭和49年初めの比較的古い製品であり、49年後半以降の新しいものには全く検出されていない。このことは、現在市販されている塩化ビニル樹脂製容器入りの食品は、主として昭和50年以降の新しいものと思われるので、それらの食品については安全であろう。

## IV 結 語

- 1 今回我々は、塩化ビニル樹脂、食品中のVCMの試験方法について検討し、市販食品の実態調査を行なった。
- 2 容器包装および食品中のVCM検査については、妨害ピークの少ない10%Ucon oilの充填剤が最も適していた。
- 3 食品の添加回収率は86～94%と良好な結果が得られ、十分満足のできる方法である。
- 4 実態調査をした結果、55検体中、容器中より1 ppm 以上検出されたものは6検体であり、そのうち食品中に移行確認されたものが5検体であった。昭和49年後半以降の製品については、全て不検出であった。

## 文 献

- 1) 辰濃 隆：衛生化学，21，130，1975
- 2) 依田隆一郎：“塩化ビニルモノマーの分析法について”，41，1975，塩ビ食品衛生協議会

表2 塩化ビニル樹脂製容器包装の実態調査結果

№	品名	食品製造年月日	容器・包装中のVCM (ppm)	食品中のVCM (ppm)	備考	
1	サラダ油	48 10 23	0.5	—	} 食品製造会社 } 食品製造年月日 } は同一で } 容器が異なるもの	
2	めんつゆ	49 1 25	5.7	0.21		
3	" "	" "	5.2	0.13		
4	サラダ油	2 19	3.2	1.24		
5	" "	" "	8.7	0.74		
6	" "	" "	3.2	0.21		
7	しょうゆ	10 29	nd	—	} 食品製造会社 } 食品製造年月日 } は同一で } 容器が異なるもの	
8	しょうゆ	11 16	"	—		
9	" "	11 22	"	—		
10	サラダ油	12 18	"	—		
11	ソーダ	50 2 3	"	—		
12	酢	4 14	"	—		
13	しょうゆ	5 2	"	—		
14	しょうゆ	5 30	"	—		
15	" "	6 14	"	—		
16	サラダ油	6 25	"	—		
17	しょうゆ	7 1	"	—		
18	しみし	* 8 21	"	—	*容器製造年月日	
19	しょうゆ	10 6	"	—	} 食品製造会社 } 食品製造年月日 } は同一で } 容器が異なるもの	
20	清酒	10 6	"	—		
21	しょうゆ	10 13	"	—		
22	ソーダ	10 13	"	—		
23	サラダ油	10 20	"	—		
24	さみ	** 11 1	"	—		**容器製造年月日
25	" "	11 1	"	—		
26	ソーダ	11 14	"	—		
27	マーマー	11 14	"	—		
28	天ぷら	12 2	"	—		
29	ソーダ	12 5	"	—		
30	ソーダ	12 5	"	—		
31	だし	12 13	"	—		
32	しょうゆ	51 1 8	"	—		
33	しょうゆ	不 明	1.1	—		
34	" "	" "	0.8	—		
35	" "	" "	nd	—		
36	" "	" "	"	—		
37	サラダ油	" "	"	—		
38	さみ	" "	"	—		
39	" "	" "	"	—		
40	梅干	" "	"	—		
41	" "	" "	"	—		
42	しょうが	" "	"	—		
43	しし玉	" "	"	—		
44	子	" "	"	—		
45	フードパッケージ	" "	"	—		
46	" "	" "	"	—		
47	" "	" "	"	—		
48	" "	" "	"	—		
49	" "	" "	"	—		
50	" "	" "	"	—		
51	" "	" "	"	—		
52	" "	" "	"	—		
53	" "	" "	"	—		
54	ストレッチフィルム	" "	"	—		
55	" "	" "	"	—		

(nd: not detected)