

熱分解ガスクロマトグラフィーによるエチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニルの定量

吉田令子[®]， 渡辺悠二， 佐藤憲一， 風間成孔^{*}

(1987 年 7 月 14 日受理)

市販食品用エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) 製品の酢酸ビニル (VAc) 含有率の測定法を熱分解 GC により検討した。妨害ピークを少なくし、感度良く VAc から脱離する酢酸を検出するために、エチレン連鎖の熱分解をできるだけ抑え、得られた酢酸ピークを単位重量当りに換算して定量を行った。最適熱分解条件は温度 500 °C，時間 2 秒であった。検出限度は VAc の絶対量として 10 µg，試料量を 1 mg とすると含有率として 1% であった。一般に市販されている食品用 EVA 製品に本法を適用したところすべて 10% 以下であり食品衛生法のポリエチレン (PE) を主成分とする合成樹脂規格の適用を受けることを確認した。以上より食品用 EVA は VAc 含有率が非常に少なく，PE を改質した程度であることが分かった。通常 PE には極端に多量の添加剤は使用されないため，アルカリ土類金属などの妨害の影響はないものと考えられる。

1 緒 言

近年プラスチックによる食品包装技術は目覚ましい進歩をとげ、食生活や流通システムの変化の多様な要求に応えている。それに伴い我が国の食品用プラスチック製器具容器包装の規格基準も材質別に規制を行うようになってきた。現在規格基準¹⁾は、一般規格と個別規格があり、一般規格はすべてのプラスチックに適用されるが個別規格は9種類のプラスチックにそれぞれ異なったものが適用される。しかし2種以上の成分から成っている共重合体の場合には、50% 以上の含有率をもつ成分の規格が適用される²⁾。このため共重合体の成分組成比を知ることが要求されている。この共重合体の一つにエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) がある。EVA は柔らかい、密着させやすいなどの利点を持ち、従来よりこの目的で多用されているポリエチレン (PE) に代わり市場に出回ることが多くなってきているが、市販品に組成比は表示されていない。そこで簡便に EVA の組成比を確認するため、熱分解ガスクロマトグラフィー (PGC) による EVA 中の酢酸ビニル (VAc) 含有率の測定法を検討した。PGC による EVA 中の VAc の定量は、VAc から脱離する酢酸とエチレン連鎖から生成する成分とのピーク強度を比較する測定法³⁾が採られているが、このエチレン連鎖の熱分解は試料の形態の違いにより熱のか

かりかたに偏りを生じやすく、分解生成量の良好な再現性を期待できない。この傾向は分解温度が低いときに特に顕著であるが、一方高温でエチレン連鎖を十分に分解させると酢酸ピークを妨害するおそれがある。そこで著者らはエチレン連鎖の分解をできるだけ抑え効率的に酢酸ピークを定量することを目的として検討を行った。又、この方法により市販の EVA 製食品容器の組成比を測定した結果を報告する。

2 実 験

2.1 装置及び測定条件

装置及び測定条件は Table 1 に示した。

2.2 試 料

市販の EVA 表示のある食品包装用製品 15 種を用いた。

2.3 標準試料及び試薬

EVA は Scientific Polymer Products, Inc. 製 (VAc 含有率各 18, 25, 28, 33, 40%) 及び昭和電工製 (各 6, 10, 14, 19%) を用いた。

酢酸ビニルポリマーは和光純薬工業製のもの、及び炭酸カルシウム、ベンゼンは各々同社製特級を用いた。

2.4 実験方法

各標準品 0.3~0.4 mg を ±0.01 mg の精度でひょう量し Table 1 の条件で PGC を行い、EVA 中の VAc の分解により得られた酢酸のガスクロマトグラム

* 東京都立衛生研究所：160 東京都新宿区百人町 3-24-1

ク面積を単位重量 (mg) 1 当りに換算して, 絶対検量線法により検量線を作成した. 同様に操作して市販品の VAc 含有率を測定した.

Table 1 Pyrolysis gas chromatographic (PGC) conditions

Pyrolyzer	
Instrument	Japan Analytical Industry Curie point Model JHP-2
Pyrolysis	500 °C 2 s
Oven temp.	160 °C
Transfer line temp.	170 °C
Sample weight	0.3~0.4 mg
Gas chromatograph	
Instrument	Hitachi Model 163
Detector	FID
Column	Stainless steel 2 m×3 mm i.d.
Column packing	Gaskuropack 56 (80/100 mesh)
Column temp.	70~170 °C 10 °C/min
Carrier gas	Nitrogen 40 ml/min

3 結果及び考察

3.1 熱分解温度と酢酸の生成量

VAc ポリマーを用い酢酸の生成量に関して最も熱分解効率がよく, エチレン連鎖分解生成物の妨害の少ない温度について 2.4 に従い検討した. VAc ポリマー及び PE をそれぞれ 0.3~0.4 mg 精ひょうし, 400~700 °C で熱分解させ, 得られた熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積から酢酸, PE の熱分解生成物 (比較のため保持時間 6.1 分のピークを基準とした) の生成量を測定した. Fig. 1 に示すように酢酸では 500 °C で最大となる. 590 °C 以上で減少するのは生成した酢酸が更に分解するためと考えられる. PE は 500 °C 以下ではほと

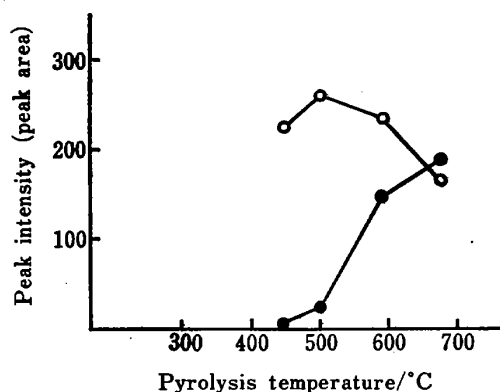


Fig. 1 Effect of pyrolysis temperature on yields of vinylacetate polymer (VAc) and polyethylene (PE)-characteristic peak

● : Yields of PE-characteristic peak; ○ : Yields of VAc

んど分解せず 590 °C 以上で分解する. 従って熱分解温度を 500 °C とすればエチレン連鎖の生成物に影響なく, 効率よく酢酸を定量できることが分かった.

3.2 熱分解時間と酢酸の生成量

通常熱分解に要すると考えられる 1~3 秒間について VAc 含有率 40% の EVA を 2.4 に従って操作し, 酢酸の生成量の変化をみた. Fig. 2 に示すように熱分解時間によって生成量にほとんど変化は見られなかったが, 2 秒でわずかに生成量が多くなったので以後の実験はこの条件を使用した.

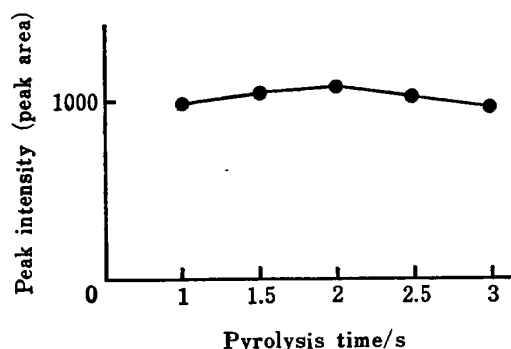


Fig. 2 Effect of pyrolysis time on the formation of acetic acid

3.3 EVA の熱分解ガスクロマトグラム

Table 1 の条件で得られた EVA の熱分解ガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した. エチレン連鎖は分解されず, ほとんど酢酸のピークのみとなった.

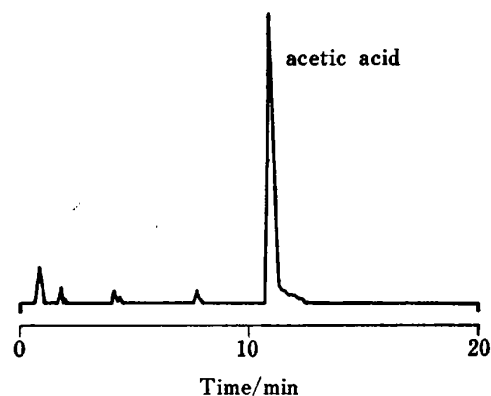


Fig. 3 Typical pyrogram of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)

3.4 繰り返し精度及び検出限度

PGC を用いる本法の繰り返し精度について検討した. 2.4 に従って VAc ポリマー及び EVA 標準試料 (VAc 含有率 6%, 40%) を用い, 通常熱分解に用いられる試料量 0.1~1 mg について検討した. それぞれ 0.1~0.2

mg, 0.9~1 mg を精ひょうし 10 回の繰り返し実験を行った。得られた熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積から相対標準偏差 (R. S. D.) を求め、結果を Table 2 に示した。VAc 含有率 6%, 試料量 0.1~0.2 mg では 12.4% と R. S. D. が大きい。これは生成する酢酸の絶対量が少なく検出限度付近であるため、再現性が悪くなったと考えられる。試料量 0.9~1 mg では VAc 含有率 6%, 40% とともに 5.1%, 3.5% と R. S. D. は小さく、試料量が多い場合も熱のかかりかたの偏りの影響は見られず再現性は良好であった。又、ひょう量精度が ± 0.01 mg であるため試料量が多いほうがひょう量誤差の影響を受けないが、試料管や流路の汚染を考慮すると 0.3~0.4 mg が適当である。しかし含有率が 2% 以下である場合は 0.5~1 mg 必要である。検出限度は VAc の絶対量として 10 μ g, 試料量を 1 mg とすると VAc 含有率 1% であった。

Table 2 Analytical precision of intensity (peak area)

	EVA 6%		EVA 40%		VAc
	(A)	(B)	(A)	(B)	
1	142	175	1068	1067	2254
2	122	193	1028	1018	2667
3	141	190	1013	1070	2350
4	123	196	1137	1059	2507
5	102	183	1007	1004	2630
6	127	181	1084	1102	2449
7	146	199	985	1064	2557
8	106	184	1003	1061	2477
9	138	170	1057	998	2542
10	146	179	1085	999	2470
Av.	129.3	185.0	1046.7	1044.2	2490.3
S.D.	16.0	9.4	47.6	36.4	122.9
R.S.D., %	12.4	5.1	4.5	3.5	4.9

Amount of sample used: (A) 0.1~0.2 mg, (B) 0.9~1 mg, (VAc) 0.3~0.4 mg

3.5 検量線の作成

EVA 標準試料及び VAc ポリマーを用い、熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積より検量線を作成した。Fig. 4 に示すように原点を通る直線性のよい検量線が得られた。

3.6 市販 EVA 製品の VAc 含有率

本法を市販の EVA 表示のある製品に適用した結果を Table 3 に示す。VAc 含有率はすべて 10% 以下と少なく PE を改質した程度と考えられ⁴⁾, PE の規格の適用を受けることを確認した。

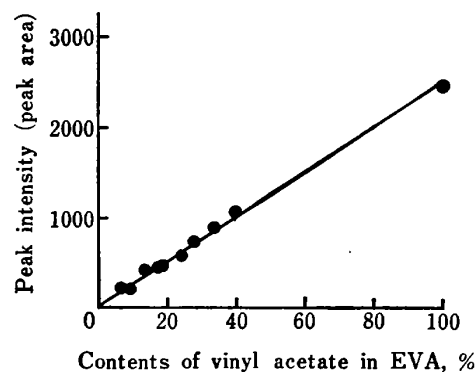


Fig. 4 Calibration curve of EVA using acetic acid peak intensity

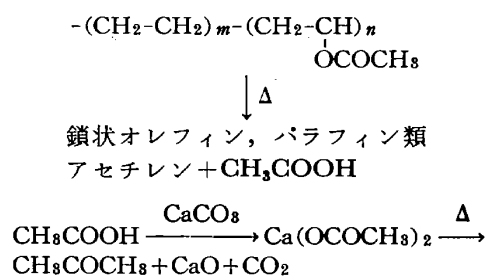
Table 3 Contents of VAc and Ca and Ba in commercial EVA

Sample	Contents of VAc (%)		Contents of Ca and Ba, ppm	
	Without purification	After purification	Ca	Ba
Container for storage	3.5		—	—
Tube with sports drink bottle	8.0		—	—
Ice maker	10.0	10.0	—	—
Lid (container for seal)	3.0	3.0	—	—
"	3.0	3.0	—	—
"	2.5		—	—
Lid (lunch box)	3.0		—	—
"	5.0		—	—
"	3.0		20	—
"	5.5		70	—
"	1.0		—	—
Lid (lunch cup)	3.0		—	—
Sauce dispenser	0		—	—
"	0		—	—
Packing of cap for milk box	0		—	—

—: not detected

3.7 アルカリ土類金属の影響

ポリオレフィン系プラスチックには添加剤として Ca, Mg, Ba などのアルカリ土類金属化合物を配合する可能性がある。この場合以下に示す反応を起こし生成する酢酸が減少し、新たにアセトンが生成する⁵⁾。



そこでアルカリ土類金属化合物として炭酸カルシウムを用い, 酢酸の生成に及ぼす影響を検討した. 一定の配合率になるように精ひょうした EVA (VAc 含有率 40%) をベンゼンに溶解し, これに炭酸カルシウムを分散させよく振り混ぜた後ガラス板に塗布し, 十分溶媒を揮散させ薄膜とした. これを試料とし, 2・4 に従って酢酸及びアセトンの生成量を測定した. Fig. 5 にこの試料の熱分解ガスクロマトグラムを示した. Table 4 に示したように炭酸カルシウム無添加の EVA においてもわずかなではあるがアセトンの生成が見られた. 添加量が増すに従いアセトンが増加し酢酸が減少した. 炭酸カルシウム 2% 添加まで酢酸生成量に変化はなかったが, 3.5% 添加では 8% 程度の生成酢酸の減少がみられた. 通常アルカリ土類金属化合物は充てん剤として使用され, EVA に配合されることがあるが, PE には一般に物性が低下するためあまり配合されることはない⁶⁾. 3・6 で示したように食品用 EVA 製品は VAc 含有量が少なく, ほとんど性質的には PE とみなされる. 従って食品用 EVA 製品には酢酸生成量に影響する 2% 以上のアルカ

Table 4 Effect of calcium carbonate added to EVA

Amount of CaCO ₃ , %	Peak intensity (peak area)	
	CH ₃ COCH ₃ /mg	CH ₃ COOH/mg
0	0.4	410
0.3	0.8	415
0.5	2.7	411
0.7	3.2	408
2.0	3.8	405
3.5	4.3	383
4.3	6.7	327
10.0	7.8	282

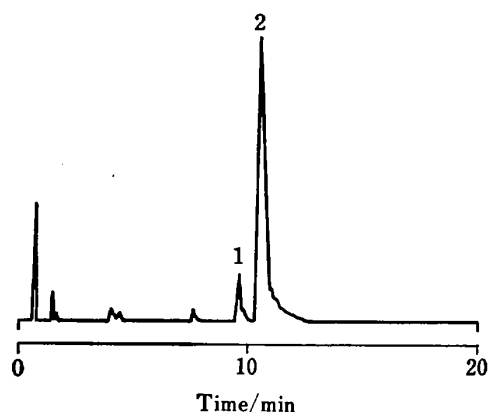


Fig. 5 Typical pyrogram of EVA added with calcium carbonate
1: acetone; 2: acetic acid

リ土類金属は配合されていないと考えられる. 3・6 の市販 EVA 製品について Ca, Ba 量を測定したところ, Ba は検出されず, Ca は 2 検体より検出されたが最高値 70 ppm と極めて少量であった.

3・8 ポリマーの精製による VAc 含有率の変動

前述の厚生省通知²⁾において PE を主成分とする合成樹脂とは基ポリマー中にエチレンを 50% 以上有するものを言う. ところが一般に市販されている製品は純粋なポリマーのみではなく, 通常安定剤, 滑剤などのプラスチック添加剤が含まれている⁷⁾. そこで 3・6 の市販 EVA 製品のうち 3 試料についてポリマーを精製した後, 本法を適用した. 精製操作は試料を粉砕した後クロロホルムに 24 時間浸して漬け, ポリマーからクロロホルムに添加剤を抽出することにより行った. Table 3 に示したように VAc 含有率は精製しないものと同値であった. これは一般には PE には極端に多量の添加剤を使用することはない⁸⁾ ためと考えられた.

終わりに, 本論文に御助言いただきました国立公衆衛生院中澤裕之博士, 東洋酸素(株)荻野 博博士, 又標準試料を御提供いただきました昭和電工(株)に深謝いたします.

(1986 年 11 月, 日本食品衛生学会)
(第 52 回年会において一部発表)

文 献

- 1) 厚生省告示, 第 20 号 (昭和 57 年).
- 2) 厚生省通知, “食品添加物等の規格基準の一部改正について”, 環食第 160 号 (昭和 54 年).
- 3) 奥本忠興, 武内次夫, 柘植 新: 工化, **73**, 62 (1970).
- 4) 大阪市立工業研究所プラスチック読本編集委員会: “プラスチック読本”, プラスチック技術協会編, p. 133 (1985), (プラスチック・エージ).
- 5) 平柳滋敏, 信平和代: 日本分析化学会第 34 年会講演要旨集, p. 364 (1985).
- 6) 神原 周, 井本 稔, 後藤邦夫編: “プラスチック及びゴム用添加剤便覧”, p. 653 (1977), (化学工業社).
- 7) ポリオレフィン等衛生協議会編: “オレフィン系及びスチレン系合成樹脂製食品容器包装等に関する自主規制基準”, p. 5 (1974).
- 8) 厚生省環境衛生局食品化学課編: “食品用プラスチック衛生学”, p. 114 (1980).

☆

Determination of vinyl acetate in ethylene-vinyl acetate copolymers by pyrolysis GC. Reiko YOSIDA, Yuji WATANABE, Kenichi SATO and Masayoshi KAZAMA (The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health, 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

The standard test of plastics for food packaging is defined by the Food Sanitation Act in Japan and the

testing method depends on the material. Copolymers are examined by evaluating the contents of major components ($>50\%$). Therefore, in case of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA), it is necessary to know the vinyl acetate (VAc) content in EVA. VAc content in EVA is determined by Curie point pyrolysis GC. The pyrolysis conditions were chosen to minimize the decomposition of the ethylene chain, and to detect acetic acid (the pyrolysis products of VAc) with good sensitivity. Optimum pyrolysis temperature and time were $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 2 s, respectively. The minimum detectable amount of the present method was $10\text{ }\mu\text{g}$ VAc as absolute quantity; 1% vinyl acetate content in EVA. The precision was within 5.1%

R. S. D. ($n=10$). The determination of VAc in commercial EVA products for food packaging was successfully achieved by the present method and the VAc contents proved to be less than 10%. It was found that when samples containing less than 2% alkaline earth metals, the yields of acetic acid were not affected by these metals.

(Received July 14, 1987)

Keyword phrases

ethylene-vinyl acetate copolymer; determination of vinyl acetate content; pyrolysis-GC.