

図2 同定された測定対象化合物のマススペクトル

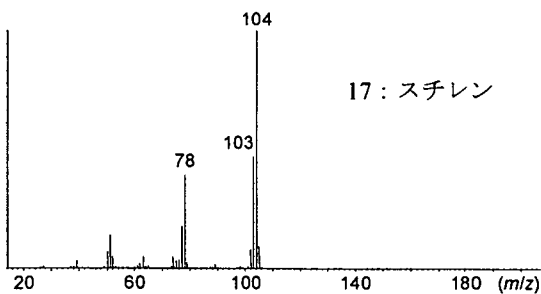
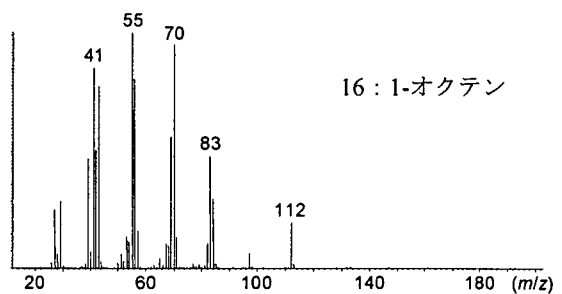
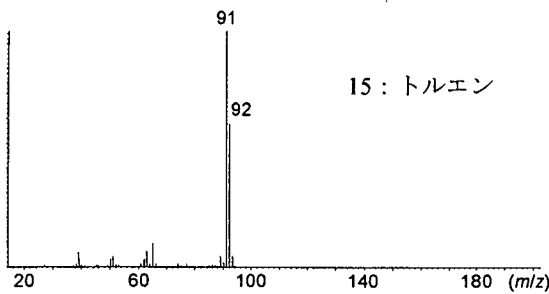
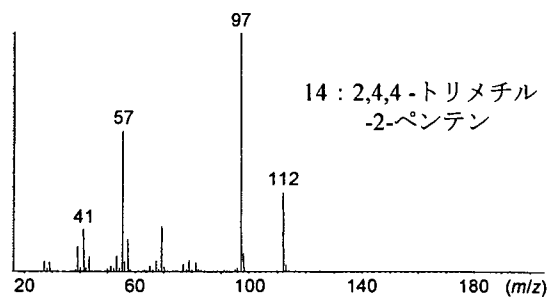
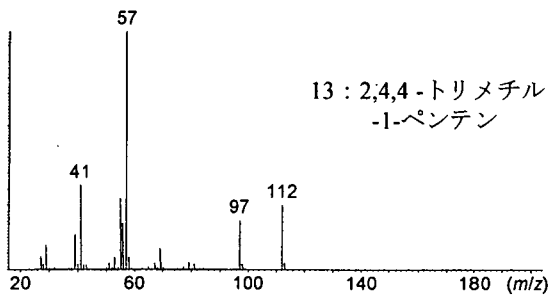
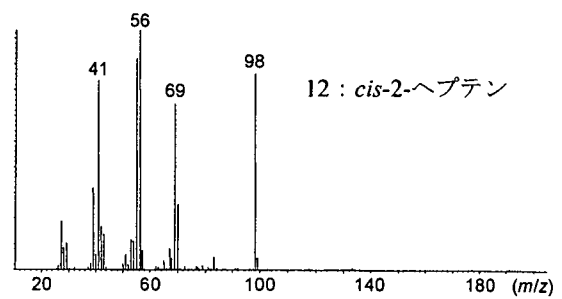
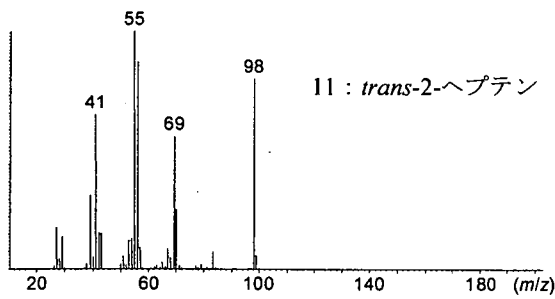


図2 続き

ポジティブリストでは、PMMAのポリマー添加材としてアクリル酸メチルを含む共重合体が認められている⁶⁾。さらに、PMMAの原料モノマーであるメタクリル酸メチルの不純物として混入することも考えられる。

プロピオン酸メチル及びビソ酪酸メチルは、それぞれアクリル酸メチル及びメタクリル酸

メチルの水素付加体であることから、製造過程でそれらのモノマーの二重結合に水素が付加して生成したものと推定された。

トルエンは、モノマーやポリマーの溶剤として使用される場合があることから、それが残存したのではないかと推察された。

スチレンは、後述するように材質鑑別によ

りポリメタクリルスチレンと判定されたスパイス入れ No.3 のみから検出されたため、ポリメタクリルスチレンの原料モノマーが残存したものである。

2-メチルプロパナールは、分子構造から前述のメタクリル酸メチル合成法のひとつである、メタクリロニトリル法の間体メタクロレイン（メタクリルアルデヒド、2-メチル-2-プロペナール、CAS No. 78-85-3）の二重結合に水素が付加したものと推測された。

その他の 10 化合物は、いずれも炭素数 5、7 及び 8 のアルケン又はアルカンであった。これらの生成機構は不明であったが、メタクリル酸メチルの出発原料であるイソブチレン等から派生した反応副生成物が残存したものではないかと考えられた。

3. 定量分析法の検討

1) 分析カラムの選択

定量用の分析カラムとして、無極性の DB-1

（内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1 μm ）と揮発性化合物の分離に適している DB-624（内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1.4 μm ）を用い、対象化合物の分離について検討した。カラム温度、注入口温度、トランスファーライン温度及びキャリアーガス流量は全て同じ条件で行った。

各化合物は両カラムともおおむね良好に分離したが、DB-1 では保持時間約 12.3~12.8 分、DB-624 では約 13.1~13.6 分にピークが重なり十分に分離しない化合物がいくつか見られた（図 3）。

DB-624 では、*trans*-3-ヘプテンとヘプタン、*cis*-3-ヘプテンと *trans*-2-ヘプテン、*cis*-2-ヘプテンと 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンのピークがそれぞれ重なり合った。

このうち、*trans*-3-ヘプテンとヘプタンは、定量イオンとしてお互いに共有しないマススペクトル m/z 98 と 100 を選択することによって両者は定量可能であった。しかし、*cis*-3-

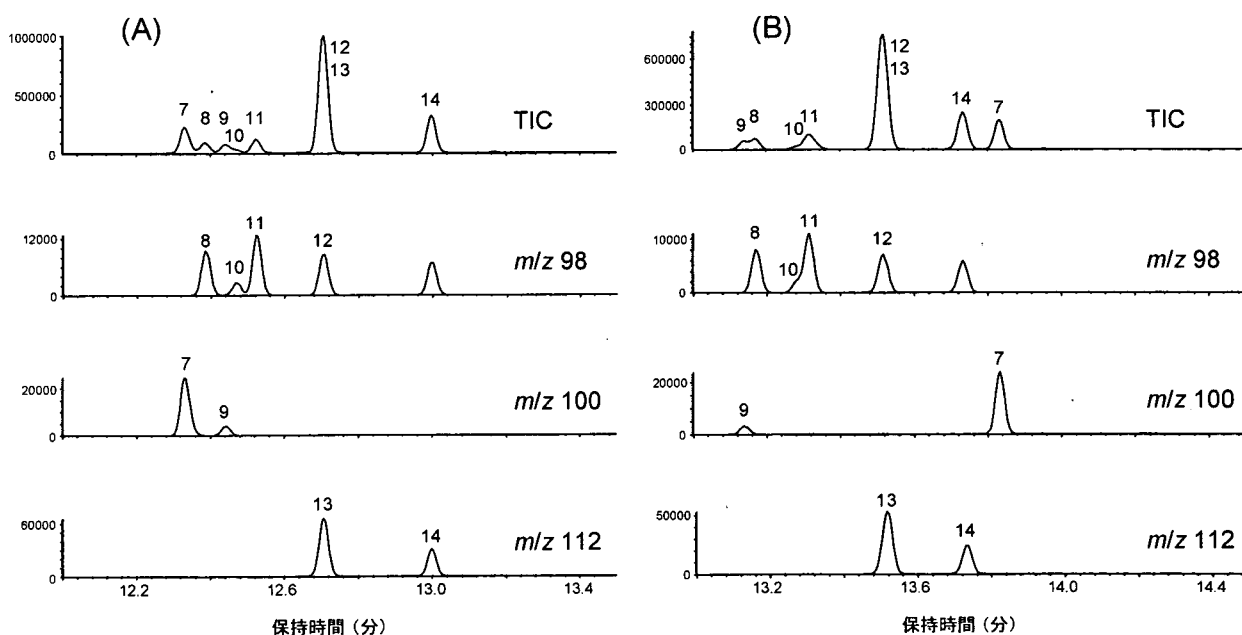


図 3 しょう油差し No.4 のトータルイオンクロマトグラム (TIC) 及びマスクロマトグラム (A):DB-1、(B):DB-624、1~17:図1の番号に対応

ヘプテンと *trans*-2-ヘプテンは、主要マススペクトルが全て一致し固有のマススペクトルがなかったため、定量は困難であった。

また、*cis*-2-ヘプテンと 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンでは、2,4,4-トリメチル-1-ペンテンについては固有の分子イオン m/z 112 を選択することにより定量可能であったが、*cis*-2-ヘプテンは主要マススペクトルがいずれも 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンのマススペクトルと共通しているため、影響を受けない固有のイオンを選択することはできなかった。

一方、DB-1 では、メタクリル酸メチルと *trans*-3-ヘプテン、ヘプタンと *cis*-3-ヘプテン、*cis*-2-ヘプテンと 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンのピークがそれぞれ重なりあった。このうち、メタクリル酸メチルと *trans*-3-ヘプテン、ヘプタンと *cis*-3-ヘプテンは、定量イオンとしていずれもお互いに共有しないマススペクトル m/z 100 と 98 を選択することによってピークが重なり合っても定量可能であった。

しかし、*cis*-2-ヘプテンと 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンについては、DB-624 の場合と同様に 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンの影響を完全に排除できる *cis*-2-ヘプテンの定量イオンを見出すことはできなかった。*cis*-2-ヘプテンと 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンのピークは、いずれのカラムを用いても分離が困難であり、*cis*-2-ヘプテンの定量には 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンの影響を受ける可能性があることが示された。

以上の結果から、本法では、*cis*-2-ヘプテンを除く 16 化合物が定量可能であった DB-1 を採用した。

2) *cis*-2-ヘプテンの定量

cis-2-ヘプテンの定量イオンには、2,4,4-ト

リメチル-1-ペンテンが有するマススペクトル強度が比較的小さく、しかも他の共存化合物の影響も受けにくい高質量側の分子イオン m/z 98 を選択した。しかし、2,4,4-トリメチル-1-ペンテンのマススペクトルには小さいとはいえ m/z 98 のマススペクトルが存在し、 m/z 98 と 112 の面積値比 (m/z 98/ m/z 112) を 20 ~ 200 $\mu\text{g/g}$ の標準溶液で調べたところ、いずれも約 6.8%であった。

そこで、実際に 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンの共存により *cis*-2-ヘプテンの定量が影響される試料があるか調べたところ、しょう油差し No.4 では *cis*-2-ヘプテンの定量を妨害されることが分かった (図 3)。この試料からは、保持時間 12.70 分において 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンの比較的大きいピークが検出され、残存量は m/z 112 の面積値から 100 $\mu\text{g/g}$ と算出された。この値は 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンの最高値であった。また同時に、*cis*-2-ヘプテンのマススペクトルも確認され、 m/z 98 の面積値から 8 $\mu\text{g/g}$ と算出された。しかし、 m/z 98 の面積値には、*cis*-2-ヘプテンだけでなく 2,4,4-トリメチル-1-ペンテン由来のものが加わっているため、*cis*-2-ヘプテンの真値ではないと考えられた。そのため、2,4,4-トリメチル-1-ペンテンの m/z 98 と 112 の面積値比が約 6.8%であったことを利用し、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン由来のピーク面積値を割り出して m/z 98 の全体のピーク面積から差し引いて定量したところ、*cis*-2-ヘプテンの残存量は 4 $\mu\text{g/g}$ と算出された。

この他にも 3 検体から 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンが検出されたが、*cis*-2-ヘプテンの残存量はいずれも定量限界値 (2 $\mu\text{g/g}$) 未満であった。これらの 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンの残存量は 2~16 $\mu\text{g/g}$ と低く、*cis*-2-ヘプテ

ンの定量値に影響を及ぼすことはなかった。

3) 定量イオン、定量限界及び検量線

前述のように、試料からはメタクリル酸メチルやアクリル酸メチル等数種の比較的大きいピークが検出され、これらの残存量は数百 $\mu\text{g/g}$ 以上と推測された。そのため、本法では SCAN モードで測定してマスクロマトグラム法により定量した。各化合物の定量イオンは、原則として他の化合物の影響を受けにくい高質量側の分子イオンを採用した。しかし、2-メチルプロパナール、アクリル酸メチル、プロピオン酸メチル及びイソ酪酸メチルは、分子イオンを用いて定量を行うと定量限界が $10 \mu\text{g/g}$ を超えたため、スペクトル強度が最大のイオンを選択し、検出感度の向上を図った。

本法による各化合物の定量限界は $2\sim 10 \mu\text{g/g}$ 、検量線はいずれも広い範囲で直線性が認められた (表 1)。メタクリル酸メチルに関しては、直線性範囲が $2\sim 2,500 \mu\text{g/g}$ であったが、今回測定を行った試料の半数以上において残存量がこの上限値を超えたため、採取する試料量を $0.1\sim 0.25 \text{ g}$ に適宜減らして測定を行う必要があった。その他の化合物では、検量線の直線性の上限値を超えたものは見られなかった。

4) ヘッドスペース法の検討

ヘッドスペース法は前報の ABS 樹脂の分析法に準じた³⁾。ただし、今回の測定では残存化合物数が多く、それらに適切な内標準を選択することが困難であったため、内標準法は行わず、絶対検量線法により定量を行った。

また、PMMA は厚手で硬質の製品が多く、十分に膨潤されるには ABS 樹脂よりも長時間を要する試料が多かった。ABS 樹脂の場合

と同様に一晚放置で行った場合、いくつかの試料において溶け残りが観察され、残留量を正確に測定することができなかった。そこで、樹脂を十分に膨潤させるために、密栓後のバイアルは常温で 1 日以上放置した。

5) 添加回収試験

しょう油差し No.1 を用い、その 0.5 g に各化合物を添加して回収試験を行った (表 2)。ただし、メタクリル酸メチルは、もともとこの試料中に $3,200 \mu\text{g/g}$ 残存しており検量線の直線性範囲を超えたため、試料量を 0.1 g に減らして試験を行った。添加量は各化合物の

表2 添加回収試験

化合物	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)	変動 係数 (%)
1 2-メチル-1-ブテン	100	99.0	3.5
2 2-メチル-2-ブテン	100	99.3	3.6
3 2-メチルプロパナール	50	100.0	2.8
4 アクリル酸メチル	500	102.8	3.9
5 プロピオン酸メチル	50	104.0	3.2
6 イソ酪酸メチル	50	102.6	4.0
7 メタクリル酸メチル	1,000	97.4	9.6
8 <i>trans</i> -3-ヘプテン	100	101.5	5.0
9 ヘプタン	100	100.4	5.2
10 <i>cis</i> -3-ヘプテン	100	102.2	5.1
11 <i>trans</i> -2-ヘプテン	100	101.6	5.2
12 <i>cis</i> -2-ヘプテン	100	101.0	5.5
13 2,4,4-トリメチル-1-ペンテン	100	101.1	4.6
14 2,4,4-トリメチル-2-ペンテン	100	101.4	5.1
15 トルエン	500	102.7	3.4
16 1-オクテン	100	102.2	7.5
17 スチレン	500	111.8	6.3

$n = 4$

試料(しょう油差しNo.1) 0.5 g を試験に供した。

ただし、メタクリル酸メチルは試料 0.1 g とした。

試料からの検出量を考慮して 50~1,000 µg/g とした。

その結果、各化合物の回収率は 97.4~111.8%、変動係数は 2.8~9.6%といずれも良好な結果が得られた。

4. 市販 PMMA 製品中の残存量

本法により試料 24 検体中の各化合物の残存量を定量した (表 3)。

メタクリル酸メチルは全ての試料から検出された。残存量は 190~7,900 µg/g とかなり幅があり、3 検体が 5,000 µg/g を超えたが、1,000 µg/g 以下も 5 検体あった。多くの試料で他の化合物に比べて高い値を示した。

アクリル酸メチルは、スパイス入れ No.3 を除く 23 検体から検出され、残存量は 26~810 µg/g であった。このうち、600 µg/g 以上の高い値を示した 6 検体 (計量カップ No.1、しょう油差し No.4、スパイス入れ No.1 と 2、スパイスミル No.1 及びオイルスプレー) については、いずれもメタクリル酸メチル残存量が 190~1,700 µg/g と比較的低かった。

これらのメタクリル酸メチル/アクリル酸メチルの残存比を調べると 0.3~2.1 の間であり、他の試料の残存比 15.5~123 と著しく異なった。特に、しょう油差し No.4、スパイス入れ No.1 及びスパイスミル No.1 ではアクリル酸メチルの残存量の方がメタクリル酸メチルより高かった。

その他の試料では、アクリル酸メチルが 26~180 µg/g 検出されたが、メタクリル酸メチルの不純物由来の可能性が考えられた。

トルエンは、15 検体から 2~1,300 µg/g 検出された。このうち、7 検体の残存量が 300~1,300 µg/g と高濃度であり、溶剤として使用されたものが残存したと推察された。他の

8 検体の残存量はいずれも 10 µg/g 以下と低く、不純物として混入したものと思われた。

スチレンは、ポリメタクリルスチレンと判定されたスパイス入れ No.3 の 1 検体のみから 860 µg/g と高濃度に検出された。ポリメタクリルスチレンはスチレンとメタクリル酸メチルの共重合体であることから、原料モノマーのスチレンが残存したものと考えられた。

2-メチル-1-ブテン及び 2-メチル-2-ブテンは、スパイス入れ No.1 及び 2、スパイスミル No.1 の 3 検体から検出され、残存量は 2-メチル-1-ブテンが 41~56 µg/g、2-メチル-2-ブテンが 84~87 µg/g と類似していた。この 3 検体については、その他の化合物の残存量もよく似ており、同じ 100 円ショップから購入した中国製であったことから同じ製造工程により生産されたものではないかと考えられた。

炭素数 7 のアルケン又はアルカンである *trans*-3-ヘプテン、ヘプタン、*cis*-3-ヘプテン、*trans*-2-ヘプテン及び *cis*-2-ヘプテンは、いずれも同一の 5 検体 (しょう油差し No.4、スパイス入れ No.1 及び 2、スパイスミル No.1、保存容器 No.3) からそれぞれ検出された。これらは前述のように樹脂製造工程において副生成されたものと考えられるが、残存量は 2~36 µg/g といずれも比較的lowかった。

炭素数 8 のアルケンである 2,4,4-トリメチル-1-ペンテン及び 2,4,4-トリメチル-2-ペンテンは、それぞれ 3 検体及び 2 検体から検出された。カップ No.1 及び 3 の残存量はいずれの化合物も 20 µg/g 以下と低かったが、しょう油差し No.4 からは 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンが 100 µg/g、2,4,4-トリメチル-2-ペンテンが 28 µg/g 検出された。この試料は、24 検体中でメタクリル酸メチル残存量が 190 µg/g と最も低く、上記の炭素数 7 のアルケン又はアル

表3 試料中の残存量

表示	コップ No.1		コップ No.2		コップ No.3		コップ No.4		計量カップ No.1		計量カップ No.2		計量カップ No.3		計量カップ No.4		しょう油差し No.1		しょう油差し No.2		しょう油差し No.3		しょう油差し No.4			
	中国	中国	中国	中国	中国	中国	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	中国	中国	中国	中国	中国	中国	中国	
材質	メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂		メタクリル樹脂	
	中国	中国	中国	中国	中国	中国	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	中国	中国	中国	中国	中国	中国	中国	中国
原産国	中国	中国	中国	中国	中国	中国	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	日本	中国	中国	中国	中国	中国	中国	中国	中国	中国
材質鑑別の結果	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA
1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	25	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
4	31	42	39	63	690	150	63	690	150	63	690	150	63	690	150	63	690	26	73	26	73	98	600	600	600	
5	<5	<5	<5	<5	7	5	<5	7	5	5	5	5	5	5	5	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	8	8	
6	9	8	21	<5	70	8	<5	70	8	8	8	8	8	8	8	8	9	23	9	23	18	17	17	17	17	
7	2,500	3,500	3,000	2,700	980	7,900	2,700	980	7,900	2,700	980	7,900	2,700	980	7,900	2,700	980	3,200	2,500	3,200	2,500	2,800	190	190	190	
8	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
9	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
10	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
11	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
12	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
13	7	<2	16	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	100	
14	<2	<2	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	28	
15	<2	2	2	400	9	370	400	9	370	400	370	370	370	370	370	370	<2	2	<2	2	<2	9	<2	<2	<2	
16	19	28	26	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	25	62	22	62	30	43	43	43	43	
17	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	

カンも検出される等、他の製品とは残存化合物の組成に顕著な違いが見られた。また、今回は同定ができなかったが、24 検体で唯一ネオペンタンと考えられるピークも検出されており、モノマー又はポリマーの合成法や製造工程等が他とは異なる製品である可能性があった。

また、同じ炭素数 8 のアルケンの 1-オクテンは 17 検体から検出され、残存量は 10~89 $\mu\text{g/g}$ であった。

プロピオン酸メチル及びイソ酪酸メチルは、9 及び 21 検体から検出され、残存量はそれぞれ 5~10 $\mu\text{g/g}$ 及び 6~70 $\mu\text{g/g}$ であった。ほとんどの試料においてイソ酪酸メチルの残存量の方がプロピオン酸メチルに比べて多く、これらの前駆体と推測されたアクリル酸メチルとメタクリル酸メチルの残存量の割合を反映した結果であった。

2-メチルプロパナールは、2 検体から 11 及び 25 $\mu\text{g/g}$ 検出されたが、いずれも低濃度であった。

5. 材質鑑別及び材質表示

今回測定した試料の材質については、「メタクリル樹脂」、「アクリル樹脂」、「PMMA」等と表示されていた。一方、FT-IR 及び熱分解 GC を用いて材質鑑別を行ったところ、スパイス入れ No.3 はポリメタクリルスチレン、その他の 23 検体は PMMA と判定された。表 3 に示したように、各製品の表示と材質鑑別により判明した材質は必ずしも一致しなかった。

製品の材質表示は家庭用品品質表示法により行われており、原料樹脂の種類は合成樹脂加工品品質表示規程⁷⁾に従って記載しなければならない。しかし、スパイス入れ No.3 は、「メタクリルスチレン」と表示すべきである

が、実際には「メタクリル樹脂」と表示されていた。また、PMMA と判定された 23 検体のうち、6 検体が「アクリル樹脂」、1 検体が「アクリル、PMMA」と表示されていた。PMMA は分子構造にアクリル基を有しているため、広義には「アクリル樹脂」と言えるが、表示規程ではいずれも「メタクリル樹脂」と記載することが定められている。

このように、24 検体中 8 検体の材質表示が家庭用品品質表示法上不適切であった。是正が必要であると思われる。

D. 結論

食品用途の PMMA 等の 24 検体を用い、残存する揮発性化合物を検索した。ヘッドスペース-GC/MS による SCAN 測定を行ったところ、PMMA のモノマーであるメタクリル酸メチルをはじめ 23 化合物を同定した。このうち、標準品が入手でき、比較的検出ピークが大きかった 17 化合物について、マスクロマトグラム法により定量を行った。

その結果、メタクリル酸メチルが全ての試料から 190~7,900 $\mu\text{g/g}$ 検出された。この残存量は 25 年前の厚生省のデータと類似しており¹⁾、残存量に変化は認められなかった。また、アクリル酸メチルが 23 検体から 26~810 $\mu\text{g/g}$ 、トルエンが 15 検体から 2~1,300 $\mu\text{g/g}$ 、スチレンが 1 検体から 860 $\mu\text{g/g}$ 検出された。これらは、共重合体又はポリマー添加材由来の原料モノマー、原料モノマー中の不純物又は樹脂製造工程で使用された溶剤等が残存したものと推察された。

その他、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、2-メチルプロパナール、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、*trans*-3-ヘプテン、ヘプタン、*cis*-3-ヘプテン、*trans*-2-ヘプテン、

cis-2-ヘプテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、2,4,4-トリメチル-2-ペンテン及び 1-オクテンが、少ないものでは2検体、多いものでは21検体から検出されたが、残存量はいずれも100 µg/g以下と比較的低かった。

今回の調査により、PMMA製品中にはメタクリル酸メチルをはじめ、アクリル酸メチル、トルエン等が数百 µg/g以上残存していることが確認できた。このうち、溶出量が報告されているのはメタクリル酸メチルのみであり、今後、高濃度検出された化合物について溶出試験を行い、溶出量を把握する必要がある。

E. 文献

- 1) 村上貴久：食品衛生研究、**32**、352-353 (1982)
- 2) 厚生省告示第20号、食品、添加物等の

規格基準の一部改正について、昭和57年2月16日

3) 「平成18年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究 総括・分担研究報告書」、p.153

4) 14303の化学商品、p.1072-1073、化学工業日報社（2003）

5) 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会編：新版 高分子分析ハンドブック、p.692、紀伊國屋書店（1995）

6) ポリオレフィン等衛生協議会：ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主基準 第5版、p.157-166、2007

7) 経済産業省告示第240号、合成樹脂加工品品質表示規程、平成18年8月1日

＜その2＞ポリウレタン製品中のイソシアネートの分析

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
 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

ポリウレタンはイソシアネート化合物とポリオールが縮合してできるポリマーである(図1)。イソシアネートは非常に反応性に富んでいるため、この反応は加熱しなくても進行し、一度反応すると非常に安定な構造をとる。また、カルボキシ基、アミノ基などの官能基をポリマー中に組み込むことにより、多様な性質を作ることができる。

この特色を生かし、軟質フォーム、硬質フォーム、繊維、エラストマー、接着剤、塗料などの幅広い分野で利用されている¹⁾。食品用途では肉や魚の吸水材や果物の緩衝材、洗浄用スポンジ等の軟質フォーム、汁碗、重箱、箸等の塗装、手袋の滑り止め、ラミネート用接着剤などに使用されている。

しかし、原料であるイソシアネート化合物は、イソシアネート基が水と反応して容易にアミノ基へと変化するため(図2)、芳香環を有するイソシアネート化合物の中には発がん物質とされているものもある。

ポリウレタン製品には未重合のイソシアネートモノマーが残存することから、これらの食品へ移行が懸念される。そのため、EUでは食品に接触する容器包装に使用できるモノマーをEU指令2002/72/ECで14種類に制限しており、最終製品にはこれらの合計として1.0 mg/kg(イソシアネート基(NCO)の量として)を超えて残留してはならないとしている。さらに、芳香族イソシアネート化合物を使用する場合には最終製品から芳香族第一級アミンが溶出してはな

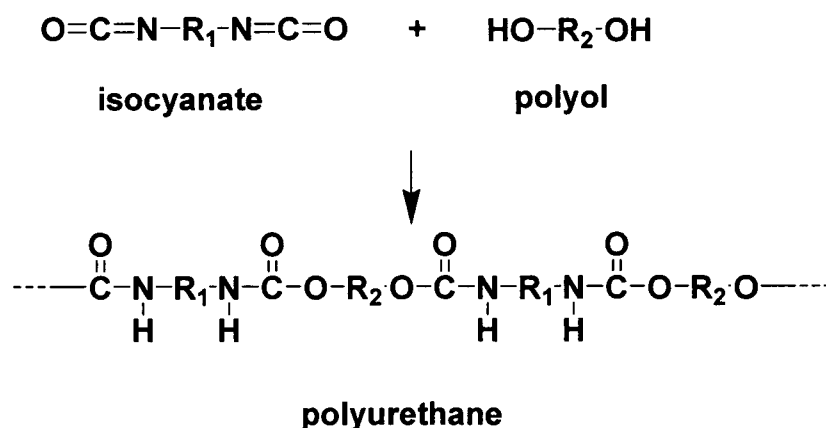


図1 ポリウレタンの生成

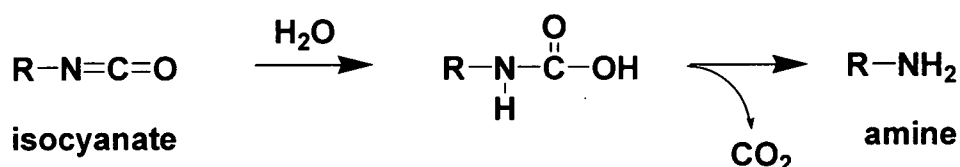


図2 イソシアネート基からアミン基への加水分解

らない(定量限界：アニリンとして 0.02 mg/kg) と定めている²⁾。

一方、我が国の食品衛生法の規格基準では、ポリウレタンに個別規格が設定されておらず、合成樹脂の一般規格の4項目(材質試験：カドミウム及び鉛、溶出試験：重金属、過マンガン酸カリウム消費量)のみが課せられている。

食品用器具・容器包装中のイソシアネート化合物については、ポリウレタンの原料モノマーとして汎用されるトルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を中心に分析結果がいくつか報告されている³⁻⁵⁾。しかし、国内の製品については1985年の井上ら⁶⁾のアミン化合物の溶出試験のみで、イソシアネート化合物の報告はみられない。

そこで今回、市販ポリウレタン製品中に残存するイソシアネート化合物の測定法を検討し、市販製品中の残存量を調査した。

B. 実験方法

1. 試料

軟質ウレタンフォーム製品15検体(果物用緩衝材3検体、洗浄用スポンジ6製品12検体)、ウレタン塗装製品25検体(素地が合成樹脂24検体、木1検体)、ウレタンコーティング繊維製品3検体(手袋2検体、絞り袋1検体)

2. 試薬

1) イソシアネート化合物標準品

Phenyl isocyanate (PI) : 含量 98%以上、cyclohexyl isocyanate (CHI) : 含量 98%以上、*m*-xylylene diisocyanate (XDI) : 含量 95%以上、hexamethylene diisocyanate (HDI) : 含量 98%以上、tolylene-2,6-diisocyanate (2,6-TDI) : 含量 95%以上、1,3-bis(isocyanatomethyl) cyclohexane (H6XDI) : 含量 98%以上、tolylene-2,4-diisocyanate (2,4-TDI) : 含量 99%以上、isophorone diisocyanate (IPDI) : 含量 98%以上、4,4'-diphenylmethane diisocyanate

(4,4'-MDI) : 含量 98%以上、trimethylhexamethylene diisocyanate (2,2,4- and 2,4,4- mixture) (TMDI) : 含量 97%以上、1,3-bis(2-isocyanato-2-propyl) benzene (TMXDI) : 含量 96%以上、dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate (H12MDI) : 含量 90%以上、octadecyl isocyanate (ODI) : 含量 75%以上、1,5-diisocyanatonaphthalene (NDI) : 含量 98%以上、4,4'-diisocyanato-3,3'-dimethylbiphenyl : 含量 98%以上

以上 東京化成工業(株)製、4,4'-oxybis(diphenyldiisocyanate) (DPDI) : 含量 98%、1,4-phenylene diisocyanate (PPDI) : 含量 99% 以上 Aldrich 社製

2) その他の試薬

9-(*N*-Methylaminomethyl)anthracene (MAMA) : Aldrich 社製、

ジブチルアミン (DBA) : 東京化成工業(株)製

トルエン : 含量 99.5%、ギ酸 : 含量 98.0% 以上 シグマアルドリッチジャパン社製

ジクロロメタン : 残留農薬・PCB 試験用和光純薬工業(株)製

アセトニトリル : HPLC 分析用 メルク社製

ろ過フィルター : Millex LH (0.45 μm, 13 mm) ミリポア社製

水 : Milli-Q Gradient A10 (ミリポア社製) により精製した超純水

3) イソシアネート標準溶液

各イソシアネート標準原液(1000 μg/mL) : 該当するイソシアネート化合物標準品 10 mg にトルエンを加えて 10 mL としたもの(室温保存)

混合標準原液 (20 μg/mL) : 各イソシアネート標準原液を 1 mL ずつ混合しトルエンを加えて 50 mL としたもの(室温保存)

混合標準溶液 : 混合標準原液をジクロロメタンで希釈して 10、25、50、100、250、500、1000 ng/mL としたもの(用時調製)

DBA 溶液 : DBA 50mg にジクロロメタンを加えて 100 mL としたもの

3. 装置

高速液体クロマトグラフ／タンデム質量分析計 (LC/MS/MS) : Aquity Series Waters 社製

減圧遠心濃縮器 : CVE-100 東京理化器械 (株) 製

4. LC/MS/MS 測定条件

カラム : Acquity BEH C18 (100 mm × 2.1 mm, 粒径 1.7 μm)、カラム温度 : 40°C、移動相 : A 0.1%ギ酸、B 0.1%ギ酸/CH₃CN、A : B (40 : 60)→直線グラジエント (8 min) →A : B (5 : 95) (5 min)、流速 : 0.4 mL/min、注入量 : 10 μL、イオン化法 : ESI (+)、測定モード : MRM、キャピラリー電圧 : 3 kV、イオン源温度 : 150°C、脱溶媒温度 : 400°C、脱溶媒ガス流量 : N₂ 600 L/hr、コーンガス流量 : N₂ 50 L/hr、コリジョンガス流量 : Ar 0.1 mL/min、コーン電圧、コリジョンエネルギー、定量イオン及び確認イオン : 表 1 に記載

5. 試験溶液の調製

1) 軟質ウレタンフォーム製品

複数の固さや色の異なる部分により構成されている製品は各部分ごとに別の検体とした。試料 50 mg を 15 mL 容のスクリュウキャップ付きガラス試験管にとり、これに DBA 溶液 5 mL を加え、60°C で一晩静置した。冷後抽出液を採取し、5 mL のジクロロメタンで残さを洗浄した。これらを合わせ、減圧遠心濃縮器で 100 μL 以下まで濃縮した後、アセトニトリルを加え 1 mL に定容し、フィルターろ過したものを試験溶液とした。

2) ウレタン塗装製品及びウレタンコーティング繊維製品

ウレタン塗装製品は電動ヤスリで塗装を削り取った。採取後は冷凍庫で保存し、48 時間以内に試験した。食品接触面 10 cm² に相当する塗装を試料とし、15 mL 容のスク

リュウキャップ付きガラス試験管に採った。

ウレタンコーティング繊維製品はコーティングが施されている部位 10 cm² を繊維とともに切り取り試料とした。

試料に DBA 溶液 5 mL を加え、60°C で一晩静置した。冷後吸引ろ過し、2 mL (ウレタンコーティング繊維製品は 5 mL) のジクロロメタンで残さを洗浄した。ろ液と洗液を合わせ、減圧遠心濃縮器で 100 μL 以下まで濃縮した後、アセトニトリルを加え 1 mL に定容した。この液をエッペンチューブに移し、10,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、上清を試験溶液とした。

ウレタン塗装製品から削り取った塗装は静電気を帯びて全量回収が難しいことから、表面積あたりの塗装重量は下記の計算式により算出した。

表面積あたりの塗装重量 = (製品重量 - 塗装削取後の製品重量) / 削取した表面積

7. 測定

試験溶液は LC/MS/MS で測定し、定量イオンのピーク面積より下記の検量線を用いて定量した。

検量線用標準溶液の調製は、15 mL 容のスクリュウキャップ付きガラス試験管に DBA 溶液 5 mL を加え、各濃度の混合標準溶液を 100 μL 加えた後 60°C で一晩静置し、冷後、遠心エバポレーターで 100 μL 以下まで濃縮し、アセトニトリルを加え 1 mL に定容した。これらを LC/MS/MS で測定して検量線を作成した。

C. 結果と考察

1. 測定対象としたイソシアネート化合物
ポリウレタンの原料モノマーとして用いられる可能性があるイソシアネート化合物 19 種類を表 1、その構造を図 3 に示した。

そのうち 2,4'-MDI、DIMER の 2 種は、EU Directive 2002/72/EC に記載されているが

表1 ポリウレタンの原料として用いられるイソシアネート化合物およびその測定条件

略号	化合物名	分子量	CAS No.	Directive 2002/72/EC	標準品の入 手の有無	保持時間 (min)	cone電圧 (V)	collisionエネ ルギー (eV)	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)	定量限界 (ng/mL)
PI	Phenyl isocyanate	119	103-71-9		+	1.85	35	16	378.19→130.1	249.09→130.1	1.0
CHI	Cyclohexyl isocyanate	125	3173-53-3	+	+	2.17	35	18	384.26→130.1	255.09→130.1	1.0
XDI	<i>m</i> -Xylylene diisocyanate	188	3634-83-1		+*2	2.86, 2.86	45	24	447.39→130.1	576.52→130.1	1.0
HDI	Hexamethylene diisocyanate	168	822-06-0	+	+	2.96	40	30	427.33→130.1	556.59→130.1	1.0
2,6-TDI	Toluene-2,6-diisocyanate	174	91-08-7	+	+	3.13	55	26	433.26→130.1	562.52→130.1	1.0
H6XDI	1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane	194	38661-72-2	+	+*2	3.23, 3.42	45	30	453.39→130.1	582.59→130.1	1.0
2,4-TDI	Toluene-2,4-diisocyanate	174	584-84-9	+	+	3.37	55	26	433.26→130.1	562.52→130.1	1.0
IPDI	Isophorone diisocyanate	222	4098-71-9	+	+*2	4.08, 5.15	45	28	481.46→130.1	610.65→130.1	2.0
4,4'-MDI	4,4'-Diphenylmethane diisocyanate	250	101-68-8	+	+	4.37	55	28	509.40→130.1	638.52→130.1	1.0
TMDI	Trimethylhexamethylene diisocyanate *1	210	28679-16-5 *1	+*1	+*2	4.27, 4.49	45	30	469.46→130.1	598.65→130.1	1.0
TMXDI	1,3-Bis(2-isocyanato-2-propyl)benzen	244	2778-42-9		+	4.78	50	44	503.40→130.1	632.52→130.1	2.0
H12MDI	Dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate	262	5124-30-1	+	+	5.13	45	30	521.40→130.1	650.58→130.1	1.0
ODI	Octadecyl isocyanate	295	112-96-9	+	+	11.33	50	24	425.45→130.1	554.65→130.1	1.0
DPDI	4,4'-Oxybis(diphenyl)diisocyanate)	238	4128-73-8	+	+	*3					
NDI	1,5-Diisocyanatonaphthalene	210	3173-72-6	+	+	*3					
DIBP	4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethylbiphenyl	264	91-97-4	+	+	*3					
PPDI	1,4-Phenylene diisocyanate	160	104-49-4		+	*3					
2,4'-MDI	diphenylmethane-2,4'-diisocyanate	250	5873-54-1	+							
DIMER	2,4-toluene diisocyanate dimer	348	26747-90-0	+							

*1: 2,2,4-(40%)、2,4,4-(60%)の混合物

*2: 混合物として

*3: 有機溶媒に不溶のため測定せず

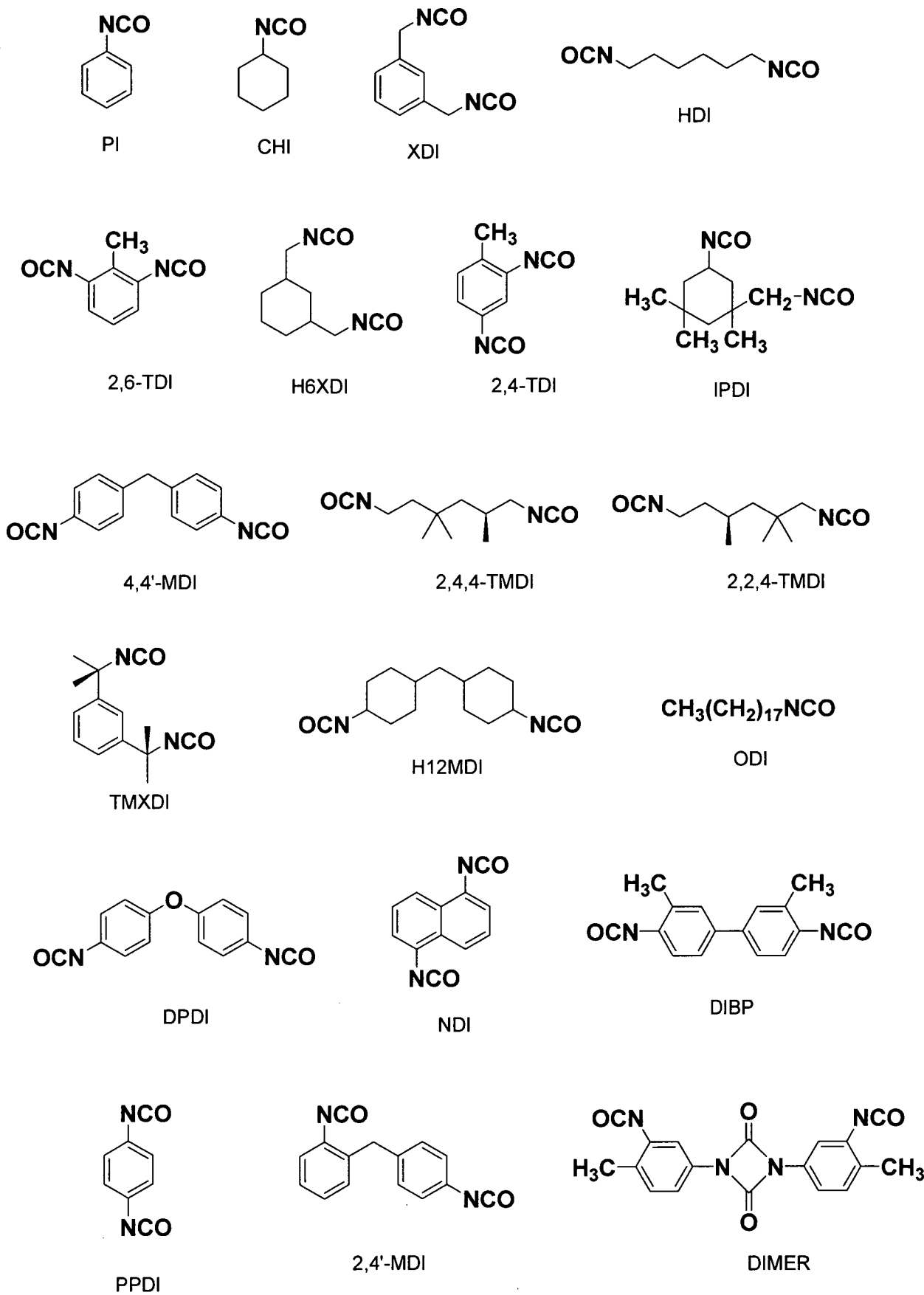


図3 イソシアネート化合物の構造

標準品が市販されていない。また、DPDI、NDI、DIBP、PPDI の4種はジクロロメタンやトルエンに溶解せず標準溶液の作成が不可能であった。そのため、これら6種類を除く13種のイソシアネート化合物を測定対象とした。

2. 分析法の検討

1) 誘導体化法

イソシアネートは非常に反応性が高いことから、そのままでは正確な定量が困難である。そのためイソシアネート化合物の分析法としては、水系の溶媒を用いて抽出を行うことにより、同時にイソシアネートをアミンへと分解して測定する方法⁴⁻⁷⁾と、非水系溶媒を用いて抽出した後に誘導体化試薬によりイソシアネートを修飾して測定する方法^{3, 8-12)}がある。

前者は材質中に存在するイソシアネート化合物とアミン化合物を合算して分析するため、イソシアネート化合物のみを分析することができない。そこで、今回は後者のイソシアネート化合物を誘導体化する分析法によりポリウレタン中の残存イソシアネート化合物を測定することとした。

非水系溶媒中でのイソシアネート化合物

の誘導体化法としては、欧州標準規格 EN13130-8 (EN 規格) に収載されている 9-(N-methyl-aminomethyl)anthracene (MAMA) による誘導体化 (図4) 後 LC-蛍光検出器で測定する方法^{3, 11)}と、ジブチルアミン (DBA) で誘導体化 (図5) 後 LC/MS または LC/MS/MS で測定する方法⁸⁻¹⁰⁾が一般的であり、誘導体化試薬との反応性が高く検出感度もよいと報告されている。

そこでまず、前者について検討を行ったところ、検出感度も数 ng/mL まで定量可能であり、操作も簡便であった。しかし、LCの移動相としてリン酸緩衝液を用いるため LCの流路において塩の析出がおこり、カラム圧が変動して各ピークの保持時間にばらつきが生じた。また、蛍光検出器で検出を行うため、保持時間が近似した着色料等との判別ができない。

一方、後者は検出感度や操作性はやや劣るが保持時間は安定しており、しかも LC/MS/MS で検出を行うことにより、選択性が高く、また SCAN モードで測定すればピークの確認が可能であった。そこで、今回は DBA による誘導体化後 LC/MS/MS により測定を行うこととした。

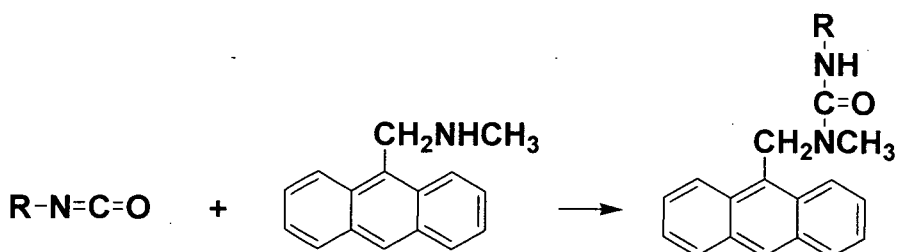


図4 MAMAによるイソシアネート化合物の誘導体化反応

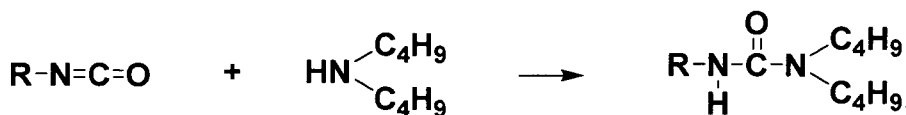


図5 DBAによるイソシアネート化合物の誘導体化反応

2) LC/MS/MS 測定条件及び定量法

LC/MS/MS では ODS カラムの Acquity BEH C18 を用いることとした。各イソシアネート誘導体の MS スペクトルを確認したところ、いずれも $[M+H]^+$ とさらに DBA がもう 1 分子付加した $[M+(DBA+H)]^+$ が検出された。一方、プロダクトイオンはプリカーサーイオンとして上記のいずれを用いても $[DBA+H]^+$ の m/z 130.1 が最も大きかったことから、これで検出することとした。

プリカーサーイオンとして $[M+H]^+$ 及び $[M+DBA+H]^+$ を比較したところ、大部分のイソシアネート誘導体で $[M+DBA+H]^+$ の方がプロダクトイオンのピーク面積が大きかった。しかし、最終溶液濃度として 1~100 ng/mL となるように検量線を作成したところ、PI と CHI を除くすべてのイソシアネート誘導体で、プリカーサーイオンとして $[M+H]^+$ を用いた方が $[M+DBA+H]^+$ よりも良好な直線性が得られた。

そこで、定量は $[M+H]^+ \rightarrow m/z$ 130.1、確認は $[M+DBA+H]^+ \rightarrow m/z$ 130.1 で行うこととした。

ただし、PI 及び CHI は保持時間が短く、未反応の DBA などの影響を受けるため、親イオン $[M+H]^+$ では低濃度での直線性が悪かった。そこで、PI 及び CHI の定量は未反応体の影響を受けにくい $[M+DBA+H]^+ \rightarrow m/z$ 130.1 で定量することとした。

コーン電圧、コリジョンエネルギーはそれぞれの誘導体ごとに定量イオンのピーク面積が最も大きくなる値に設定した。これらのパラメーター、保持時間及び定量限界を表 1 に示した。

標準溶液の MS クロマトグラムを図 6 に示した。2,6-TDI と 2,4-TDI は構造異性体であるため同じ MS クロマトグラム上で検出されるが、保持時間により分離した。

XDI、H6XDI、IPDI 及び TMDI はいずれも 2 本のピークが検出され、標準品は 2 種

類の構造異性体の混合物であることが確認された。そのうち XDI 及び H6XDI は、2 本のピークの面積を合計して定量を行った。

一方、TMDI は 2,2,4-TMDI と 2,4,4-TMDI の混合物であるが、EU 指令 2002/72/EC では別々に規制を行い、標準品における組成比 (40%及び 60%) をもとに分別定量を行っている。今回入手した標準品の面積比もほぼ同じだったことから、この比率で分別定量した。

また、IPDI は 2 本のピークが離れていたことから、TMDI と同様に標準品のピーク面積比をもとに分別定量した。

3) 標準原液及び標準溶液の調製

当初、標準原液及び標準溶液をジクロロメタンで調製したところ、短時間で分解し、すべて用時調製する必要があった。ジクロロメタンは少量ではあるが水分を吸収するため、標準原液及び標準溶液中のイソシアネート化合物が加水分解したものと考えられた。また、一部の標準原液では冷蔵保存によりイソシアネート化合物または分解物の析出がみられた。

そこで、標準原液及び混合標準原液をトルエンで作成したところ、室温保存で 1 ヶ月程度安定であった。そのため、標準原液及び混合標準原液はトルエンで調製して、1 ヶ月以内の室温保存とした。また、誘導体化反応のためジクロロメタンで調製する必要がある標準溶液は用時調製とした。

4) 抽出及び誘導体化条件

抽出溶媒としては試料への浸透力や濃縮操作を考慮し、EN 規格と同じジクロロメタンを用いた。また、抽出したイソシアネート化合物の分解を防ぐため、EN 規格と同様に、抽出溶媒中で抽出と同時に誘導体化反応を行うこととした。

そこで、ポリウレタンからの抽出操作中

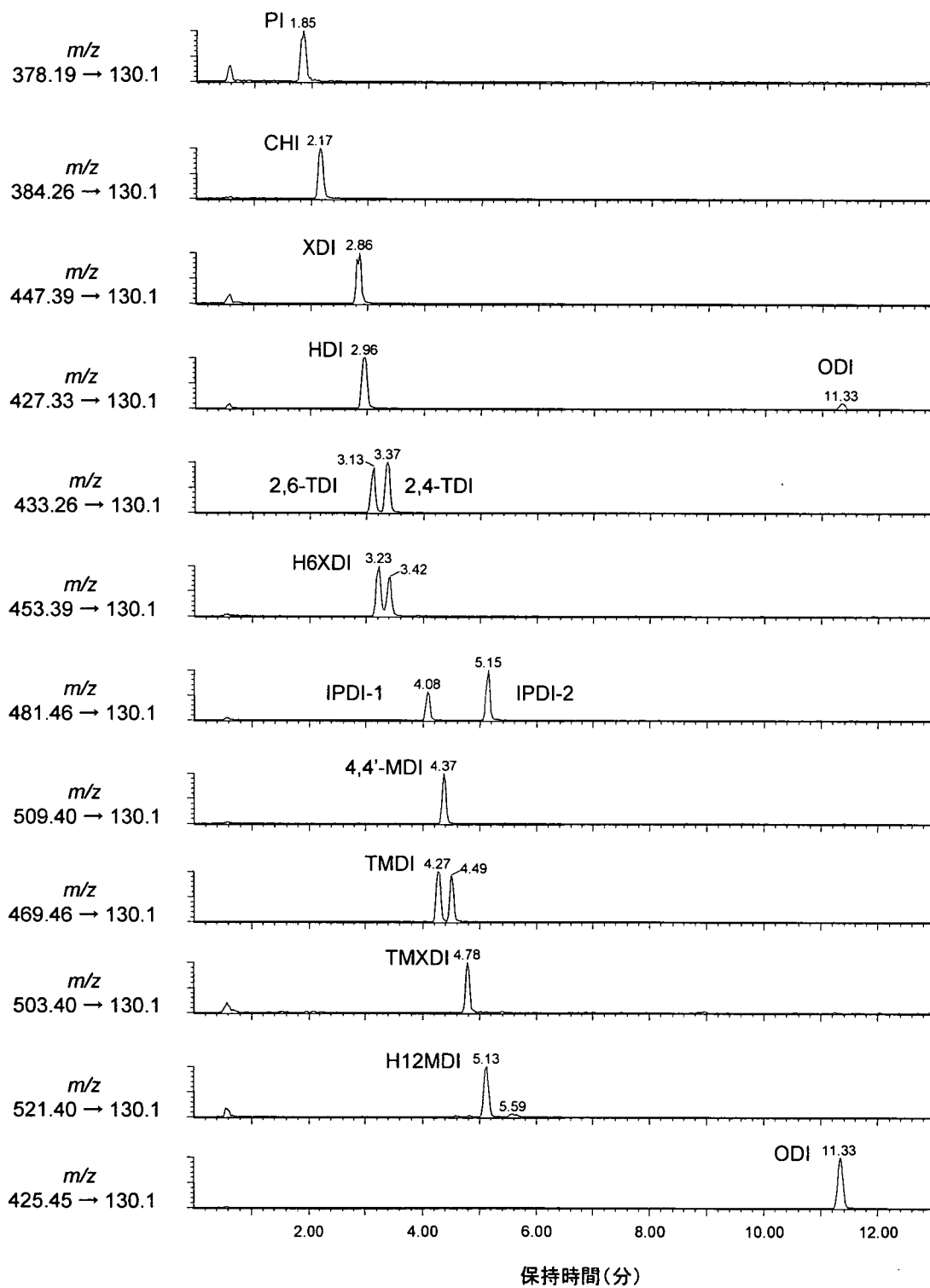


図6 混合標準溶液 (10 ng/mL) のマスクロマトグラム

に DBA で誘導体化することが可能か、またその試験条件について検討した。

まず、製品中に 2,6-TDI、2,4-TDI 及び 4,4'-MDI を含有するスポンジ 1 (50 mg) 及び升 1 (10 cm²相当、41.3 mg) を用いて、5~1,000 µg/mL の DBA 含有ジクロロメタン 5 mL を加えて抽出及び誘導体化を行った。試験条件は 60°C で 12 時間静置とした。表 2 に示すように、DBA 含有ジクロロメタンで抽出することにより、イソシアネート化合物が誘導体化することが示された。スポンジでは 100 µg/mL 以上、升では 200 µg/mL 以上添加すると、ほぼ一定のピーク

の面積を示した。一方、DBA 濃度を 1,000 µg/mL にすると試験溶液中に DBA が大過剰に残存するため、保持時間の短い PI 及び CHI では未反応の DBA との分離が悪く、ピーク形状がブロードとなり、定量値に影響を与えることがあった。そこで、DBA の濃度は 500 µg/mL とした。

抽出時間については同じ試料に 500 µg/mL の DBA 溶液を加え、60°C で 6、12、18、24 時間抽出を行った時のピーク面積値を比較した (表 3)。その結果、12 時間以降ではほぼ同じピーク面積を示したことから、抽出時間は 16±1 時間 (一晚) とした。

表 2 DBA 濃度によるピーク面積の変化

試料	化合物	DBA 濃度 (µg/mL)						
		5	10	50	100	200	500	1000
スポンジ 1	2,6-TDI	132,000	221,000	235,000	297,000	298,000	271,000	291,000
	2,4-TDI	236,000	374,000	361,000	555,000	609,000	591,000	548,000
	4,4'-MDI	1,530	2,120	2,370	2,690	2,320	2,410	2,680
升 1	PI	-	-	2,860	3,430	5,070	5,230	5,170
	2,6-TDI	-	-	49,400	61,600	128,000	125,000	124,000
	2,4-TDI	-	-	36,200	37,100	65,200	64,100	64,700

数値は2回試行の平均値

表 3 抽出時間によるピーク面積の変化

試料	化合物	抽出時間 (hr)			
		6	12	18	24
スポンジ 1	2,6-TDI	225,000	271,000	287,000	281,000
	2,4-TDI	358,000	591,000	560,000	581,000
	4,4'-MDI	880	2,410	2,770	2,580
升 1	PI	-	8,030	8,270	8,460
	2,6-TDI	-	56,100	56,200	56,300
	2,4-TDI	-	39,100	42,100	41,800

数値は2回試行の平均値

5) 添加回収試験

スポンジ1 (50 mg)、升1 (10 cm² 相当、41.3 mg) 及び手袋1 (10 cm²、20 mg) に各イソシアネート化合物 10 ng ずつを添加して添加回収試験を行った。イソシアネート化合物は分解しやすいため、各試料に DBA 溶液を加えた直後に添加し、試験操作における回収率を調べた。スポンジ1 は 2,6-TDI 及び 2,4-TDI、升1 は PI、2,6-TDI 及び 2,4-TDI、手袋1 は PI、2,6-TDI、IPDI-2、TMXDI、4,4'-MDI を含有するため、無添加時の測定値を差し引いて回収率を求めた (表4)。

その結果、軟質ウレタンフォーム製品であるスポンジ1 では、IPDI-1 と ODI でそれぞれ 47% 及び 60% と低かったが、その他の化合物については 70% 以上の良好な結果が得られた。2,6-TDI 及び 2,4-TDI では標準偏差が大きかったが、これらは試料中の含有量も多くそのばらつきも含まれるためと考えられた。

ウレタン塗装製品である升1 では ODI が 57% と低かったが、その他の化合物については 85% 以上の良好な結果が得られた。

一方、ウレタンコーティング繊維製品である手袋1 では PI、CHI、HDI、IPDI-1 で 39~65% と低く、ODI は全く回収されなかった。試料中に素地である繊維部分も含まれるため、イソシアネート誘導体が繊維部分に吸着された可能性がある。また、2,4-TDI では 124% と高かったが、試料にもともと高濃度に含有していたためと考えられた。

このように本法において回収率が良好ではない化合物も一部にはあるが、ポリウレ

タンの汎用モノマーである 2,6-TDI、2,4-TDI、4,4'-MDI はいずれのタイプのポリウレタン製品においても良好な回収率を示した。

表4 添加回収試験

化合物	スポンジ1	升1	手袋1
PI	112 ± 7	86 ± 15	53 ± 5
CHI	85 ± 4	108 ± 4	39 ± 4
XDI	105 ± 8	104 ± 13	91 ± 8
HDI	78 ± 12	85 ± 6	65 ± 2
2,6-TDI	111 ± 32	113 ± 8	113 ± 9
H6XDI	99 ± 10	111 ± 9	70 ± 4
2,4-TDI	94 ± 20	116 ± 16	124 ± 9
IPDI-1	47 ± 3	104 ± 6	63 ± 4
IPDI-2	104 ± 7	93 ± 6	87 ± 2
4,4'-MDI	90 ± 14	100 ± 11	101 ± 16
TMDI	78 ± 5	108 ± 11	82 ± 4
TMXDI	120 ± 3	109 ± 15	106 ± 3
H12MDI	111 ± 7	97 ± 8	105 ± 2
ODI	60 ± 3	57 ± 6	0

数値は3試行の平均値 ± SD (%)

6) 定量限界

各イソシアネート化合物の定量限界を表5に示した。軟質ウレタンフォーム製品では試料重量あたり、ウレタン塗装製品及びウレタンコーティング繊維製品では表面積あたりの値を記載した。

また、EU では製品中のイソシアネート化合物をイソシアネート基 (NCO) の含有量として規制していることから、各化合物の NCO 量としての定量限界も記載した。