

で流通する市販ポリウレタン製品の含有量及び溶出量を調査した。LC/MS/MS により検索した結果、軟質ウレタンフォーム製品及びウレタン加工製品では、ほぼすべての検体から主モノマーの分解物である 2,6-トルエンジアミン、2,4-トルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのアミン類が検出された。軟質ウレタンフォーム製品では 29~88 ng/mg のアミン類を含有しており、溶出量はその 1%程度であった。また、ウレタン加工製品では、手袋は 714、207 ng/cm<sup>2</sup> のアミン類を含有し、しかも溶出量はその 10%程度と高かった。一方、絞り袋はアミン類を含有していなかったが、イソシアネート類由来のアミンがわずかに溶出した。また、ウレタン塗装製品ではいずれのアミン類も溶出しなかったが、数十~数百 ng/cm<sup>2</sup> のアミン類を含有していることが示唆された。

食品用ラップフィルム中のノニルフェノール (NP) について、2009~2010 年に入手した 120 検体を対象に調査を実施した。入手したラップフィルムの材質を赤外分光法により判別したところ、40%がポリ塩化ビニル (PVC)、32.5%がポリオレフィン、24.2%がポリエチレンであった。HPLC 法により NP の分析を行ったところ、120 試料中 11 検体で NP とほぼ同じ保持時間にピークが検出され、それらはいずれも PVC 製であった。そのうち 7 検体について GC/MS 分析を実施したところ、タイで入手した 4 検体から NP が 1000~1400  $\mu$ g/g 検出された。一方、国内で入手した 3 検体からは NP は検出されなかった。また、これら 7 検体からは従来の PVC 製ラップフィルムとは異なる新しい可塑剤である triethylene glycol di(2-ethylhexanoate)、triethylene glycol benzoate (2-ethylhexanoate)、diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylate などが検出された。

食品用の塩素系ゴム材質中の 2-メルカプトイミダゾリンの測定法及び試験溶液調製法の検討を行った。測定法については、TLC では公定法の展開溶媒及びエタノールのいずれを用いても試験溶液で 10  $\mu$ g/ml まで検出が可能であったが、測定値を数値化できず定量ができないなどの問題があった。HPLC 測定では、移動相を水-メタノール (9:1) とし、また、メタノール抽出溶液に水を加えて 50%メタノール溶液とすることにより妨害ピークの影響を抑え、試験溶液で 2  $\mu$ g/ml まで良好に測定できた。GC/MS の SCAN モードで試験溶液 10  $\mu$ g/ml、LC/MS の SCAN モードで 2  $\mu$ g/ml までスペクトルによる確認が可能であった。試験溶液調製法としては、共栓付フラスコに試料とメタノール 20 ml を入れ、密栓して約 40  $^{\circ}$ C で一夜放置する浸漬抽出法により、公定法のソックスレー抽出法とほぼ同等の測定値が得られ簡便であった。以上の結果より、2-メルカプトイミダゾリンは、浸漬抽出法により試験溶液を調製し、HPLC で定量、検出された場合は GC/MS、LC/MS のいずれかで確認する改良試験法を確立した。

## 研究協力者

羽石奈穂子、金子令子、小林真理

：東京都健康安全研究センター

大野浩之：名古屋市衛生研究所

井之上浩一、山田恵里奈

：金城学院大学

尾崎麻子：大阪市環境科学研究所

岸 弘子、大森清美

：神奈川県衛生研究所

石井里枝：埼玉県衛生研究所

宮島洋子：長野県環境保全研究所

影山知子：静岡県環境衛生科学研究所

伊藤 誠：静岡市環境保健研究所

伊藤裕子：愛知県衛生研究所

小川麻子：横浜検疫所輸入食品検査

センター

平原嘉親、六鹿元雄、阿部 裕

：国立医薬品食品衛生研究所

## ＜その1＞ 各種擬似溶媒における食品用器具の蒸発残留物量の調査

研究協力者 大野浩之、鈴木昌子 名古屋市衛生研究所

### A. 研究目的

食品衛生法における合成樹脂製器具・容器包装の規格基準には、溶出試験の一つとして蒸発残留物試験が規定されている。蒸発残留物試験は、合成樹脂製品から溶出する不揮発性物質の移行性を調べる試験であり、個別規格が設定されている合成樹脂のすべてに規定されている重要な項目である。

蒸発残留物試験に用いる溶出溶媒は、合成樹脂製品に接触する食品の種類に応じて4種類の食品擬似溶媒が指定されており、容器包装の場合、油脂および脂肪性食品ではヘプタン、酒類では20%エタノール、その他の食品でpH5を超えるものでは水、pH5以下のものでは4%酢酸を選択することになっている。一方、器具の場合、従前の規格では、接触する食品の種類に関わらず4%酢酸を用いることになっていた。

平成18年の規格基準の改正に伴い、器具も容器包装と同様に上記の擬似溶媒の中から選択することに変更された<sup>1)</sup>。しかしながら、器具は、使用食品が限定される容器包装とは異なり、対象となる食品が多様で想定される食品の種類が複数となる場合が多いため、複数の擬似溶媒を用いて個別に試験を行う必要があり、試験が煩雑となる。そのため、器具では、想定される擬似溶媒すべてについて試験を行うのではなく、その中で最も蒸発残留物量が高くなる溶出溶媒を用いて試験を行えばよいとされている。

そこで今回、合成樹脂別の最適な溶出溶媒選択の資料とするため、多種類の食品用器具

を対象として、4種類の擬似溶媒における蒸発残留物量を調査したので報告する。

### B. 研究方法

#### 1. 試料

名古屋市内の小売店で市販されていた食品用器具71検体を用いた。合成樹脂別の内訳は、ポリエチレン(PE)11検体、ポリプロピレン(PP)12検体、ポリスチレン(PS)12検体、アクリロニトリル・スチレン樹脂(AS)2検体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂(ABS)4検体、ポリ塩化ビニル(PVC)5検体、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)2検体、ポリメチルペンテン(PMP)1検体、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)4検体、ポリエチレンテレフタレート(PET)2検体、メラミン樹脂(MF)6検体およびナイロン(PA)10検体である。

#### 2. 装置

恒温水槽：WH-10-CP型、(株)ヒラサワ製  
電子天秤：BP211D、ザルトリウス(株)製

#### 3. 試験溶液の調製

蒸発残留物の規格試験法<sup>1)</sup>に従った。試料を水でよく洗い、試料表面積1cm<sup>2</sup>当たり2mlの割合の溶出溶媒を用いて、所定の溶出条件で浸漬したのち、別に用意したビーカーに移し替えて試験溶液とした。また、試料を入れないで同様の操作を行い、空試験溶液とした。

溶出条件は、ヘプタンでは25℃で1時間、20%エタノール、水および4%酢酸では60℃

で30分間とした。

#### 4. 蒸発残留物の測定

蒸発残留物の規格試験法<sup>1)</sup>に準じた。試験溶液 200 ml を重量既知の蒸発皿に移してホットプレート上で加熱し、乾固したのち恒温乾燥器に入れ 105℃で2時間加熱した。蒸発皿をデシケータ内で放冷後、秤量して試験前後の重量差を求めた。別に測定した空試験値を差し引き、試験溶液 1 ml 当たりの重量を算出して蒸発残留物とした。ただし、ヘプタンの場合は、試験溶液 200 ml をロータリーエバポレーターで約 5 ml に濃縮後、上記の操作を行った。定量限界は、秤量の精度を考慮して 5 µg/ml とした。

### C. 研究結果および考察

#### 1. メラミン樹脂およびナイロン以外の蒸発残留物

メラミン樹脂およびナイロン以外の合成樹脂 10 種類 55 検体の蒸発残留物を表 1 に示した。

これらの試料の蒸発残留物はヘプタン以外の溶出溶媒ではほとんどが 5 µg/ml 未満であり、ポリ塩化ビニル製品 2 検体の 20% エタノールでも 5 および 7 µg/ml と非常に低かった。

ヘプタンでは、ポリ塩化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチルおよびポリエチレンテレフタレートを除く 7 種類の合成樹脂 24 検体から蒸発残留物が検出され、最高値はポリスチレン製コップの 145 µg/ml であった。ポリスチレン製弁当容器やポリ塩化ビニル製ラップフィルムからも 31~69 µg/ml と比較的高い値で検出された。なお、ヘプタンで高い測定値を示したポリスチレンは、ゴムを配合した耐衝撃性ポリスチレンと呼ばれる製品であると考えられる。

一方、ポリ塩化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチルおよびポリエチレンテレフタレートの蒸発残留物は、いずれの溶出溶媒でも定量限界未満であった。

厚生労働省の輸入時検査における食品衛生法違反事例<sup>2)</sup>によると、平成 20 年 4 月から平成 21 年 12 月までの 4% 酢酸の違反は、まな板、弁当箱、カップの蓋などのポリプロピレン製品で 6 件 (32~425 µg/ml)、ポリスチレン製品で 2 件 (44 および 150 µg/ml) が報告されている。これらの原因は、無機充填剤として合成樹脂に添加された炭酸カルシウムやタルクなどが酢酸酸性下で溶出したことによるものと推察される。今回の試料では、4% 酢酸での蒸発残留物はいずれも 5 µg/ml 未満であったが、無機充填剤が添加された場合には規格値を超えることも考えられる。また、上記の違反事例では、ヘプタンでもポリプロピレン製品で 4 件 (200~940 µg/ml) が報告されている。

したがって、メラミン樹脂およびナイロン以外の合成樹脂の溶出溶媒は、油脂および脂肪性食品の使用が想定される場合にはヘプタン、油脂および脂肪性食品または酒類以外の食品で pH 5 以下の食品の使用が想定され、無機充填剤が添加されている可能性がある場合には 4% 酢酸を優先的に選択し、それ以外の場合には使用状況に合わせて水または 20% エタノールを適宜選択するのが適当であると考えられた。

#### 2. メラミン樹脂の蒸発残留物

メラミン樹脂 6 検体の蒸発残留物を表 2 に示した。

メラミン樹脂の蒸発残留物は、4% 酢酸または 20% エタノールを用いた場合に 3 検体で 5~19 µg/ml を示したが、それ以外はいずれも定量限界未満であった。測定値と溶出溶媒の

表1 メラミン樹脂およびナイロン以外の蒸発残留物量

試料	用途	生産国	蒸発残留物量 (µg/ml)			
			水	4%酢酸	20%エタノール	ヘプタン
PE 1	ポリ袋	日本	<5	<5	<5	<5
PE 2	ポリ袋	-	<5	<5	<5	<5
PE 3	ポリ袋	インドネシア	<5	<5	<5	6
PE 4	ポリ袋	マレーシア	<5	<5	<5	6
PE 5	ポリ袋	-	<5	<5	<5	<5
PE 6	保存用袋	アメリカ	<5	<5	<5	7
PE 7	保存用袋	中国	<5	<5	<5	11
PE 8	保存用袋	タイ	<5	<5	<5	13
PE 9	ラップフィルム	-	<5	<5	<5	6
PE 10	ラップフィルム	-	<5	<5	<5	<5
PE 11	ラップフィルム	-	<5	<5	<5	<5
PP 1	保存容器	日本	<5	<5	<5	<5
PP 2	保存容器	日本	<5	<5	<5	<5
PP 3	保存容器	日本	<5	<5	<5	<5
PP 4	保存容器(惣菜)	日本	<5	<5	<5	5
PP 5	保存容器(ご飯)	-	<5	<5	<5	<5
PP 6	保存バック	中国	<5	<5	<5	8
PP 7	レンジ用容器(本体)	中国	<5	<5	<5	<5
PP 8	レンジ用容器(蓋)	中国	<5	<5	<5	5
PP 9	皿	日本	<5	<5	<5	<5
PP 10	ストロー	-	<5	<5	<5	<5
PP 11	ストロー	中国	<5	<5	<5	5
PP 12	ストロー	インドネシア	<5	<5	<5	13
PS 1	惣菜用トレイ	-	<5	<5	<5	6
PS 2	惣菜用トレイ(発泡PS)	日本	<5	<5	<5	<5
PS 3	カレー用トレイ(発泡PS)	日本	<5	<5	<5	<5
PS 4	どんぶり(発泡PS)	-	<5	<5	<5	6
PS 5	弁当容器	日本	<5	<5	<5	<5
PS 6	弁当容器	中国	<5	<5	<5	7
PS 7	弁当容器	-	<5	<5	<5	31
PS 8	薬味皿	-	<5	<5	<5	<5
PS 9	コップ	日本	<5	<5	<5	145
PS 10	コップ	日本	<5	<5	<5	<5
PS 11	スプーン	-	<5	<5	<5	<5
PS 12	スプーン	日本	<5	<5	<5	5
AS 1	しょう油差し	韓国	<5	<5	<5	5
AS 2	コップ	中国	<5	<5	<5	<5
ABS 1	小鉢	中国	<5	<5	<5	7
ABS 2	弁当容器	日本	<5	<5	<5	<5
ABS 3	計量カップ	タイ	<5	<5	<5	<5
ABS 4	計量スプーン	中国	<5	<5	<5	<5
PVC 1	ラップフィルム	-	<5	<5	7	49
PVC 2	ラップフィルム	-	<5	<5	<5	69
PVC 3	ラップフィルム	-	<5	<5	<5	56
PVC 4	ゼリー容器	-	<5	<5	5	10
PVC 5	サラダ用カップ	-	<5	<5	<5	<5
PVDC 1	ラップフィルム	-	<5	<5	<5	<5
PVDC 2	ラップフィルム	-	<5	<5	<5	<5
PMP 1	ラップフィルム	-	<5	<5	<5	23
PMMA 1	調味料入れ	中国	<5	<5	<5	<5
PMMA 2	コップ	中国	<5	<5	<5	<5
PMMA 3	コップ	中国	<5	<5	<5	<5
PMMA 4	計量カップ	日本	<5	<5	<5	<5
PET 1	コップ	日本	<5	<5	<5	<5
PET 2	PETボトル	-	<5	<5	<5	<5

-:表示無し

表2 メラミン樹脂の蒸発残留物量

試料	用途	生産国	蒸発残留物量 (µg/ml)			
			水	4%酢酸	20%エタノール	ヘプタン
MF 1	コップ	中国	<5	5	19	<5
MF 2	マグカップ	中国	<5	<5	<5	<5
MF 3	皿	中国	<5	13	<5	<5
MF 4	皿	中国	<5	<5	<5	<5
MF 5	お玉	中国	<5	<5	7	<5
MF 6	ボウル	タイ	<5	<5	<5	<5

表3 ナイロンの蒸発残留物量

試料	用途	生産国	蒸発残留物量 (µg/ml)			
			水	4%酢酸	20%エタノール	ヘプタン
PA 1	フライ返し	日本	14	18	28	11
PA 2	フライ返し	日本	17	22	28	<5
PA 3	フライ返し	中国	6	11	15	<5
PA 4	フライ返し	中国	7	12	10	5
PA 5	お玉	中国	7	11	14	<5
PA 6	お玉	中国	6	19	11	5
PA 7	ケーキサーバー	中国	8	16	21	<5
PA 8	クッキングサーバー	日本	6	10	11	<5
PA 9	トンダ	日本	5	9	13	<5
PA 10	トンダ	日本	5	8	12	<5

種類との間に関連性は認められず、試料ごとに異なる傾向を示した。

したがって、メラミン樹脂では使用が想定される食品に応じて、まず4%酢酸または20%エタノールのいずれかを選択し、それ以外の場合には使用状況に合わせて水またはヘプタンを選択するのが適当と推測された。

### 3. ナイロンの蒸発残留物量

ナイロン10検体の蒸発残留物量を表3に示した。

ヘプタン以外の溶出溶媒では、すべての試料から蒸発残留物が検出された。測定値は20%エタノールおよび4%酢酸の場合が高く、特に20%エタノールでは10検体中8検体で擬似溶媒の中で最も高い値(11~28 µg/ml)を示した。4%酢酸ではフライ返しおよびお玉各1検体が最も高い値(12および19 µg/ml)を示した。また、水の場合もすべての試料から5~17 µg/ml 検出されたが、測定値は20%エタノールや4%酢酸と比べると低かった。

一方、ヘプタンでは3検体から5および11 µg/ml 検出されたが、いずれの試料においても擬似溶媒の中で最も低い値を示し、他の合成樹脂とは異なる結果であった。

したがって、ナイロンの溶出溶媒は、使用が想定される食品に応じて、まず20%エタノールまたは4%酢酸のいずれかを選択し、それ以外の場合には水、ヘプタンの順に選択するのが適当と考えられた。

著者らは前報<sup>3)</sup>において、各種合成樹脂製器具・容器包装から溶出する有機物の総量を調査した。その結果、ナイロンでは、水で60℃、30分間浸漬することにより、他の合成樹脂よりも多くの有機物が溶出することを報告した。今回の調査でも、ナイロンは、20%エタノールや4%酢酸と比べると低かったものの、水で60℃、30分間浸漬することによりすべての試料から不揮発性物質が溶出することが分かった。この中には、充填剤として添加される無機物のほかに、前報の調査において有機物総量として検出された不揮発性物質も含まれて

いるものと推測された。

#### 4. 規格値との比較

食品衛生法における蒸発残留物量の規格値は 30 µg/ml 以下と定められている。ただし、溶出溶媒がヘプタンの場合、合成樹脂の種類によっては、その溶出力が油脂または脂肪性食品の擬似溶媒としては強すぎるため、食品として使用されるオリーブ油で溶出した場合と同等の蒸発残留物量となるように規格値の補正が行われている<sup>4),5)</sup>。これにより、ヘプタンを用いた場合の蒸発残留物量は、ポリ塩化ビニルでは 150 µg/ml 以下、ポリスチレンでは 240 µg/ml 以下、ポリメチルペンテンでは 120 µg/ml 以下、使用温度が 100°C 以下のポリエチレンおよびポリプロピレンでは 150 µg/ml 以下、これら以外は 30 µg/ml 以下に規制されている。

今回の調査結果では、水、4%酢酸および 20%エタノールの蒸発残留物量が 30 µg/ml を超えた試料は無く、いずれも規格値の範囲内であった。ただし、ナイロン製フライ返し 2 検体の 20%エタノールの測定値は 28 µg/ml と規格値付近を示した。ナイロンは全体的に不揮発性物質の溶出量が他の合成樹脂より高かった。

一方、ヘプタンでは、蒸発残留物量が 30 µg/ml を超えた試料は、ポリスチレン製の弁当容器とコップ各 1 検体、ポリ塩化ビニル製ラップフィルム 3 検体の合計 5 検体存在した。しかし、これらの製品は、前述したように規格値が他の合成樹脂より高く設定されているため、いずれも食品衛生法に適合していた。

#### D. 結論

食品用器具として市販されている 12 種類

71 検体の合成樹脂について、4 種類の擬似溶媒における蒸発残留物量を調査した結果、合成樹脂の種類別に最適な擬似溶媒の選択に関して次の知見が得られた。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルペンテン、ポリメタクリル酸メチルおよびポリエチレンテレフタレート<sup>6)</sup>の 10 種類の合成樹脂では、油脂および脂肪性食品の使用が想定される場合にはヘプタン、pH 5 以下の食品の使用が想定される場合には 4%酢酸を優先的に選択し、それ以外の場合には使用状況に合わせて水または 20%エタノールのいずれかを選択する。

メラミン樹脂およびナイロンでは、使用が想定される食品に応じて、まず 4%酢酸または 20%エタノールを選択する。次いでメラミン樹脂では使用状況に合わせて水またはヘプタンを、ナイロンでは水、ヘプタンの順にそれぞれを選択する。

#### E. 文献

- 1) 厚生労働省告示第 201 号、食品、添加物等の規格基準の一部改正について、平成 18 年 3 月 31 日
- 2) <http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/ihan/index.html>
- 3) 大野浩之、鈴木昌子、六鹿元雄、河村葉子：食品衛生学雑誌、**50**、230-236 (2009)
- 4) 入村和子：食品衛生研究、**29**、647-669 (1979)
- 5) 村上貴久：食品衛生研究、**32**、351-388 (1982)

## ＜その2＞ポリウレタン製品中のアミン類の分析

研究代表者 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類とポリオールが縮合してできるポリマーで(図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、汁椀、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<sup>1)</sup>。しかし、芳香環を有するイソシアネート類の中には発がん物質とされているものがいくつか存在する。これ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し(図2)、発がん物質である芳香族第一級アミン類となるためである。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

ng/mg(イソシアネート基(NCO)として)を超えて残留してはならないとしているほか<sup>2)</sup>、EU指令2007/19/ECによりプラスチック製品から芳香族第一級アミン類が溶出してはならない(定量限界:0.01 ng/mg食品)としている<sup>3)</sup>。

平成19年度厚生労働科学研究において、食品用のポリウレタン製品中に残存するイソシアネート類の量を調査した<sup>4)</sup>。その結果、検出されたイソシアネートは主に2,6-トルエンジイソシアネート(2,6-TDI)、2,4-トルエンジイソシアネート(2,4-TDI)及び4,4'-メチレンジフェニルイソシアネート(4,4'-MDI)であり、これらが食品用ポリウレタンの主原料モノマーであることが判明した。製品中の残存量を表1に示した。

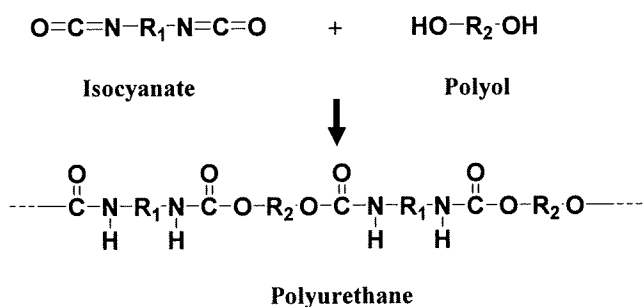


図1 ポリウレタンの生成

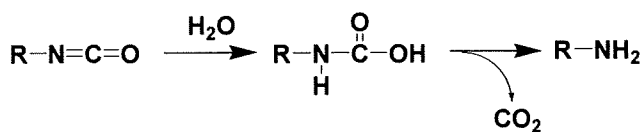


図2 イソシアネート基からアミン基への加水分解

表1 ポリウレタン製品中のイソシアネート類残存量

製品	2,6-TDI	2,4-TDI	4,4'-MDI
軟質ウレタンフォーム (ng/mg)	0.03~0.26	ND~0.92	ND~0.30
ウレタン加工製品 (ng/cm <sup>2</sup> )	ND~3.4	ND~0.5	1.5~111
合成樹脂製ウレタン塗装製品 (ng/cm <sup>2</sup> )	ND~17.1	ND~4.7	ND~12.9



しかし、これらのイソシアネート類は環境中あるいは生体に取り込まれた場合には加水分解され、それぞれ 2,6-トルエンジアミン (2,6-TDA)、2,4-トルエンジアミン (2,4-TDA) または 4,4'-ジアミノジフェニルメタン (4,4'-MDA) に変化することが報告されている<sup>5,6)</sup>。そのため、製品中にはイソシアネート類だけでなく、それらに由来するアミン類も存在すると推測される。また、製品から移行したイソシアネート類も食品中でアミンへと変化すると考えられる。

ポリウレタン製食品用器具・容器包装中のイソシアネート類やアミン類については、ポリウレタンの原料モノマーとして汎用される TDI や MDI を中心とした調査結果がいくつか報告されているが<sup>7-10)</sup>、同一製品中のイソシアネート類とアミン類を分別定量した報告はない。

そこで今回、ポリウレタン製品中のアミン類測定法を検討し、市販製品における含有量及び溶出量を調査した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

軟質ウレタンフォーム 9 製品については、固さや色の異なる複数の部分により構成されている製品で各部分ごとに分け、合計 17 検体 (果物用緩衝材 3 検体、洗浄用スポンジ 6 製品 14 検体)、ウレタン加工製品は 3 検体 (手袋 2 検体、絞り袋 1 検体)、ウレタン塗装製品は 24 検体 (汁椀 8 検体、どんぶり 8 検体、その他小皿など 8 検体) を試料とした。各試料は平成 19 年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究」総括・分担研究報告書「ポリウレタン製品中のイソシアネートの分析」と同じ製品である。

## 2. 試薬

### 1) 標準品

#### ①アミン標準品

Hexamethylene diamine (HDA) : 含量 99% 以上、tolylene-2,6-diamine (2,6-TDA) : 含量 98% 以上、isophoronediamine (IPDA) : 含量 99% 以上、tolylene-2,4-diamine (2,4-TDA) : 含量 98% 以上、1,5-diaminonaphthalene (NDA) : 含量 97% 以上、4,4'-diaminodiphenyl ether (DPDA) : 含量 98% 以上、cyclohexylamine (CHA) : 含量 99% 以上、4,4'-diaminodiphenyl methane (4,4'-MDA) : 含量 98% 以上、4,4'-methylene bis(cyclohexylamine) (H12MDA) : 含量 97% 以上、stearylamine (ODA) : 含量 80% 以上 東京化成工業 (株) 製

Aniline (ANL) : 含量 99% 以上、4,4'-methylene di-*o*-toluidine (DABP) : 含量 90% 以上 和光純薬工業 (株) 製

#### ②イソシアネート標準品

Phenyl isocyanate (PI) : 含量 98% 以上、cyclohexyl isocyanate (CHI) : 含量 98% 以上、hexamethylene diisocyanate (HDI) : 含量 98% 以上、tolylene-2,6-diisocyanate (2,6-TDI) : 含量 95% 以上、tolylene-2,4-diisocyanate (2,4-TDI) : 含量 99% 以上、isophoronediiisocyanate (IPDI) : 含量 98% 以上、4,4'-diphenylmethane diisocyanate (4,4'-MDI) : 含量 98% 以上、dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate(H12MDI) : 含量 90% 以上 東京化成工業 (株) 製

### 2) その他の試薬

ギ酸 : 含量 98% 以上 特級、酢酸 : 含量 99.7% 以上 精密分析用、エタノール : 残留農薬・PCB 試験用、アセトン : 残留農薬・PCB 分析用 以上シグマアルドリッチジャパン社製

ヘプタン : 特級 和光純薬工業 (株) を同量の 4% 酢酸で 2 回洗浄したもの

メタノール : HPLC 分析用 メルク社製

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

### 3) 標準溶液

各アミン標準原液（1000 µg/mL）：アミン標準品 10 mg にアセトンを加えて溶解し 10 mL としたもの

アミン混合標準原液（20 µg/mL）：各アミン標準原液を 1 mL ずつ混合しアセトンを加えて 50 mL としたもの

アミン混合標準溶液：各アミン標準原液を試験溶液と同様の溶媒で 0.2~50 ng/mL に適宜希釈したもの

イソシアネート類標準溶液（20 µg/mL）：各イソシアネート類標準品 20 mg にアセトンを加えて溶解し 20 mL とし、この液 1 mL にアセトンを加えて 50 mL としたもの（用時調製）

## 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  
ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）：6890N Network GC System、5973 inert Mass Selective Detector、Agilent Technologies 社製

## 4. LC/MS/MS 測定条件

カラム：Acquity HSS T3（2.1 mm i.d.×100 mm, 1.8 µm）、カラム温度：40°C、移動相：A 0.1% ギ酸、B 0.1% ギ酸 / CH<sub>3</sub>OH、A:B (99:1)（5 min）→直線グラジエント（5 min）→A:B (5:95)（2 min）、流速：0.3 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：N<sub>2</sub> 600 L/hr、コーンガス流量：N<sub>2</sub> 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、定量イオン及び定量限界：表 2 に記載

## 5. GC/MS 測定条件

カラム：HP-1701（内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 µm）Agilent Technologies 社製、カラム温度：50°C（5 min）-20°C/min-280°C（10 min）、注入量：1 µL（スプリットレス）、注入口温度：250°C、トランスファーライン温度：280°C、イオン源温度：230°C、キャリアーガス：He 1.0 mL/min（定流量）、イオン化電圧：70 eV（EI モード）、測定モード：SCAN（*m/z* 30~700）

## 6. 試験溶液の調製

### 1) 材質試験

軟質ウレタンフォーム製品では試料を 50 mg、ウレタン加工製品は加工部位 10 cm<sup>2</sup>分を基材の繊維部分とともに細切、ウレタン塗装製品は食品接触面の塗装部分を電動ヤスリで削り、10 cm<sup>2</sup>分を 50 mL 容のスクリューキャップ付きガラス試験管にとった。メタノール 20 mL を加え、60°Cで一晩静置した。冷後抽出液を採取し、5 mL のメタノールで残さを洗浄した。これらを合わせ、4%酢酸 1 mL を添加後エバポレーターで 1 mL 以下まで濃縮した後、4%酢酸を加え 10 mL に定容し試験溶液とした。

ウレタン塗装製品は塗料を削り取った後、直ちに冷凍庫で保存し、48 時間以内に試験した。削り取った塗料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、10 cm<sup>2</sup>に相当する重量を用いた。

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

### 2) 溶出試験

#### ①溶出液

軟質ウレタンフォームは 50 mg を、ウレタン加工製品は加工部位 10 cm<sup>2</sup>を繊維部分とともに切り取り 20 mL の水、4%酢酸、20%エタ

ノールまたはヘプタンに浸し、60°C30 分間（ヘプタンは 25°C 1 時間）放置し溶出液とした。

ウレタン塗装製品は試料に 4%酢酸または 20%エタノールを満たし、60°Cで 30 分間放置し溶出液とした。

### ②アミン類溶出試験溶液

水、4%酢酸または 20%エタノール溶出液はそのまま、ヘプタン溶出液は 20 mL の 4%酢酸を加えて振とう後 4%酢酸層を試験溶液とし、調製後速やかに測定した。

### ③総アミン類試験溶液

水溶出液はその 10mL に酢酸 400  $\mu$ L を添加し、4%酢酸溶出液はそのまま一晩室温で放置したものを試験溶液とした。

## 7. 定量

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絶対検量線法を用いて定量した。

含有量及び溶出量は各試験溶液中の濃度から算出したが、軟質ウレタンフォームでは試料重量当たり (ng/mg)、ウレタン加工製品では面積当たり (ng/cm<sup>2</sup>) とし、ウレタン塗装製品では含有量は面積当たり (ng/cm<sup>2</sup>)、溶出

量は溶出液当たり (ng/mL) の各化合物量として算出した。

## C. 研究結果と考察

### 1. 測定対象化合物

EU 指令 2002/72/EC に記載されているイソシアネート類 14 種類に対応するアミン類のうち TMDA、2,4'-MDA、DIMER(amine)の 3 種は標準品が入手できなかった。そのため、これら 3 種類を除く 11 種のアミン類と高頻度に検出された PI の分解物である ANL の合計 12 種類を測定対象として検討した (表 2)。

### 2. LC/MS/MS 測定条件

アミン類の測定は LC/MS/MS を用いて行った。各アミンのマススペクトルを確認し、化合物ごとに最適なプリカーサーイオン、プロダクトイオン、コーン電圧及びコリジョンエネルギーを設定した (表 3)。

LC による分離については ODS カラムである Acquity BEH C18 (2.1 mm i.d.×100 mm, 1.7  $\mu$ m) を用いたところ、保持時間の短い化合物が分離しなかった。そこで、極性化合物の保持が強い Acquity HSS T3 カラムを用いたとこ

表 2 測定対象としたアミン類

略号	化合物名	対応するイソシアネート		標準品の 入手	CAS No.	分子量	組成式
		略号	2002/72/EC 記載の有無				
HDA	Hexamethylene diamine	HDI	+	+	124-09-4	116	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
2,6-TDA	Tolylene-2,6-diamine	2,6-TDI	+	+	823-40-5	122	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
IPDA	Isophorone diamine	IPDI	+	+	2855-13-2	170	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>
2,4-TDA	Tolylene-2,4-diamine	2,4-TDI	+	+	95-80-7	122	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
ANL	Aniline	PI	-	+	62-53-3	93	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
NDA	1,5-Diaminonaphthalene	NDI	+	+	2243-62-1	158	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
DPDA	4,4'-Diaminodiphenyl ether	DPDI	+	+	101-80-4	200	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
CHA	Cyclohexylamine	CHI	+	+	108-91-8	99	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N
4,4'-MDA	4,4'-Diaminodiphenylmethane	4,4'-MDI	+	+	101-77-9	198	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
H12MDA	4,4'-Methylenebis(cyclohexylamine)	H12MDI	+	+	1761-71-3	210	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>
DABP	4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidine	DIBP	+	+	838-88-0	226	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>
ODA	Stearylamine	ODI	+	+	124-30-1	269	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> N
TMDA	2,2,4- or 2,4,4-Trimethyl hexamethylene	TMDI	+	-	25513-6408	158	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>
2,4'-MDA	2,4'-Diaminodiphenylmethane	2,4'-MDI	+	-	1208-52-2	198	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
2,4-TDA dimer	Tolylene-2,4-diamine dimer	DIMER	+	-	-	348	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>

ろ、良好な分離条件を確立することができた。

これらのパラメーター、保持時間及び定量限界を表3に、標準溶液のマスキロマトグラムを図3に示した。2,6-TDAと2,4-TDAは構造異性体であるため同じ質量数のマスキロマトグラム上で検出されるが、保持時間は異なっていた。H12MDAは2本のピークが検出されたことから、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、本化合物の

定量は2本のピーク面積を合計して行った。

また、ODAは脂溶性が高いため移動相への溶解性が悪く、カラムの洗浄時間を延長しても次測定へのキャリーオーバーが見られた。そのため、ODAは今回の測定対象から除外した。定量限界は大部分で0.2~0.5 ng/mLであったが、NDAのみ2.5 ng/mLと他と比べて10倍程度感度が悪かった。

表3 アミン類のLC/MS/MS測定条件

略号	保持時間 (分)	LC/MS/MS				Determination limit (ng/mL)
		MS1	MS2	Cone(V)	Collision (eV)	
HDA	0.72	117.03	99.9	25	12	0.5
2,6-TDA	1.30	122.90	105.9	35	16	0.2
IPDA	1.72	171.06	154.0	30	14	0.2
2,4-TDA	2.07	122.90	105.9	35	16	0.5
ANL	2.41	93.82	76.8	30	16	0.2
NDA	2.90	158.92	114.9	40	28	2.5
DPDA	3.94	200.88	107.9	45	22	0.2
CHA	5.21	99.89	82.9	25	10	0.5
4,4'-MDA	6.85	199.01	105.9	45	26	0.2
H12MDA	6.76, 6.95	211.08	80.9	30	18	0.5
DABP	7.89	226.96	120.0	50	28	0.2
ODA	10.52	270.23	57.0	40	22	-

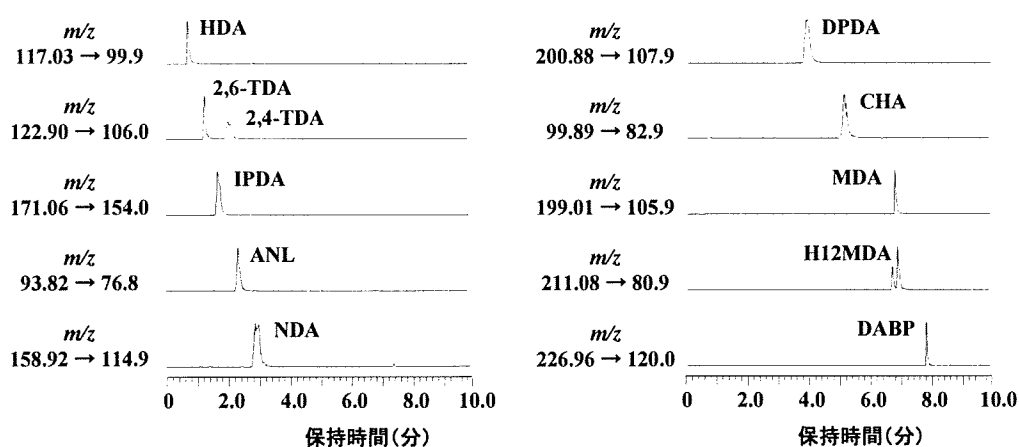


図3 標準溶液 (100 ng/mL) のマスキロマトグラム

### 3. 材質試験

#### 1) イソシアネート類の誘導体化

ポリウレタン製品中のアミン類測定法としては、抽出液中のイソシアネート類を酸またはアルカリにより加水分解してアミンとし、イソシアネート類とアミン類の合計として測定する方法がいくつか報告されているが<sup>8-12)</sup>、測定対象としているアミン類が限られており、種々の溶媒中での分解効率なども明らかとなっていない。

イソシアネート類の分析においては、その高い反応性を利用して 9-(*N*-methylaminomethyl)anthracene (MAMA) やジブチルアミン (DBA) で誘導体化し、イソシアネート基を安定化させた後に測定している (図4)<sup>7,13-17)</sup>。そこで、平成19年度厚生労働科学研究において用いた DBA による誘導体化法によりイソシアネート類を誘導体化しアミン類への分解を防ぐことにより、材質中のアミン類のみを測定する方法を検討した。

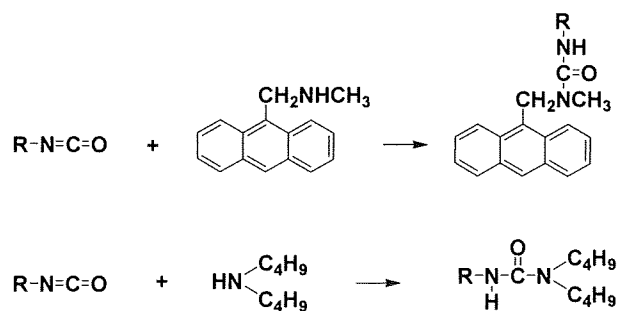


図4 イソシアネート類の誘導体化

本法ではジクロロメタンを抽出溶媒として用いる。そこで、LC/MS/MS に導入するため抽出液に4%酢酸1 mLを添加後エバポレーターで1 mL以下まで濃縮した後、4%酢酸を加え10 mLに定容し測定を試みた。しかし、アミン類のうち、保持時間の短いHDA、2,6-TDA、IPDA及び2,4-TDAでピーク形状が悪くなった。これはイソシアネート類誘導体に対比アミン類は極性が高く、残存するジクロロメタ

ンや未反応のDBAの影響を受けやすいためと考えられた。

次にアルコールによるイソシアネート基の誘導体化を試みた。イソシアネート類はアルコールと反応し、強固なウレタン結合を形成することが知られている。そこで、アミン類の溶解性が高く、濃縮しやすいメタノールを用いて誘導体化反応と抽出を同時に行うこととした。メタノールはLC/MS/MSの移動相にも用いており、試験溶液に残存してもピーク形状に影響を与えないと考えられた。

そこで、イソシアネート類とメタノールの反応性と生成物を確認するため、主なモノマーである2,6-TDI、2,4-TDI及び4,4'-MDI 100 µgを10 mLのメタノールに添加し、2時間室温で放置後、GC/MSで測定した。その結果、4,4'-MDIは添加直後に白濁し、その溶液をGC/MSに注入してもピークは検出されなかった。これは誘導体化により脂溶性が増加しメタノールに溶解しにくくなったためと考えられた。一方、2,6-TDIでは3本、2,4-TDIでは4本のピークが観察された。それぞれのマススペクトルを確認したところ、8.4分付近のピーク1と4は  $m/z$  174がベースイオンであり2,6-TDI及び2,4-TDI、10.5~11分のピーク2、5及び6は  $m/z$  206がベースイオンであることから2個のNCO基の片方のみにメタノールが結合したものの、12.5分付近のピークは  $m/z$  238がベースイオンであり2個のNCO基がメタノールと結合したものと同定できた (図5)。4,4'-MDIでは生成物は確認できなかったが、同様の反応をしているものと推測された。

このようにイソシアネート類はメタノールと混合することで短時間で誘導体化できることが確認できた。また、一部残存したイソシアネート類も加温と反応時間の延長により誘導体化されると考えられた。

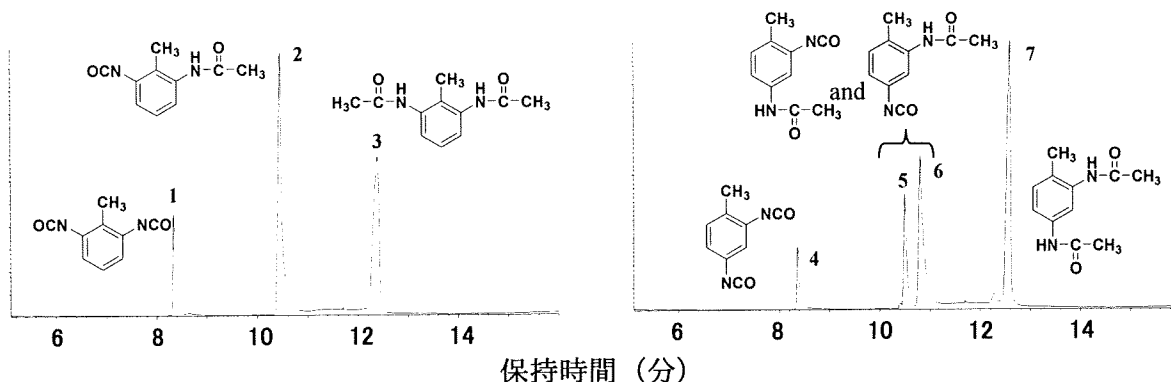


図5 メタノール溶液のトータルイオンクロマトグラム

## 2) イソシアネート類の影響

次にメタノールによるイソシアネート類の誘導体化により、試験溶液を調製する過程でイソシアネート類からアミン類が生成しないことを確認した。20 mL のメタノール中にイソシアネート類各 2 μg を添加し、60°C で一晩加温した。この溶液に 4% 酢酸 1 mL を添加後、エバポレーターで 1 mL 以下まで濃縮し、4% 酢酸で 10 mL に定容した。この溶液中のアミン量を測定することにより、添加したイソシアネート量に対するアミンの生成率を算出した。この結果、H12MDI 以外では対応するアミン類は検出されなかった (表 4)。

表 4 イソシアネート類からのアミン生成率

イソシアネート類	アミン類	生成率 (%)
HDI	→ HDA	<1
2,6-TDI	→ 2,6-TDA	<1
2,4-TDI	→ 2,4-TDA	<1
IPDI	→ IPDA	<1
PI	→ ANL	<1
CHI	→ CHA	<1
4,4'-MDI	→ 4,4'-MDA	<1
H12MDI	→ H12MDA	14

数値は 3 試行の平均値

以上のことからメタノールによる誘導体化により、材質中のイソシアネート類からアミン類が生成しないことが確認された。ただし、H12MDA については添加量の 14% がアミン

として検出された。このことから H12MDA の測定値には H12MDI 分解物が若干含まれると予想される。

## 3) 抽出時間の検討

抽出時間については、製品中に 2,6-TDA 及び 2,4-TDA を含有する洗浄用スポンジ 1 を用いて検討した。試料 50 mg に 20 mL のメタノールを加え、60°C で 3~24 時間静置した時の抽出量を比較したところ、12 時間以上では差は見られなかった (表 5)。このことから、抽出時間は操作を行いやすい 18 時間 (一晩) とした。

表 5 抽出時間による抽出量の変化

化合物	抽出時間 (時間)				
	3	6	12	18	24
2,6TDA	2.4	5.0	8.4	8.6	7.8
2,4TDA	5.6	10.8	23.4	23.6	23.2

数値は 2 試行の平均値 (ng/mg)

## 4) 添加回収試験及び定量限界

洗浄用スポンジ 1 では 50 mg、手袋 1 では 10 cm<sup>2</sup>、升 1 では塗装部分 10 cm<sup>2</sup> 相当 (41.3 mg) に各アミン 10、50 及び 500 ng を添加して添加回収試験を行った。スポンジ 1 は 2,6-TDA 及び 2,4-TDA、手袋 1 は ANL 及び 4,4'-MDA、升 1 は 2,6-TDA、2,4-TDA、ANL 及び CHA が含有されており、無添加の試料で検出された量を差し引き回収率とした (表 6)。

表6 各アミンの添加回収率

アミン	洗浄用スポンジ1			手袋1			升1		
	10 ng (0.2 ng/mg)	50 ng (1 ng/mg)	500 ng (10 ng/mg)	10 ng (1 ng/cm <sup>2</sup> )	50 ng (5 ng/cm <sup>2</sup> )	500 ng (50 ng/cm <sup>2</sup> )	10 ng (1 ng/cm <sup>2</sup> )	50 ng (5 ng/cm <sup>2</sup> )	500 ng (50 ng/cm <sup>2</sup> )
HDA	<50	<10	30 ± 8	<50	<10	47 ± 14	<50	<10	5 ± 1
2,6TDA	*	87 ± 15	88 ± 2	<20	<4	66 ± 4	<20	<4	13 ± 2
IPDA	76 ± 9	73 ± 1	99 ± 3	23 ± 6	36 ± 0	83 ± 3	<20	<4	8 ± 2
2,4TDA	*	103 ± 25	89 ± 5	<20	<4	67 ± 2	<20	<4	24 ± 6
ANL	83 ± 5	99 ± 8	98 ± 0	110 ± 0	102 ± 2	90 ± 3	53 ± 6	77 ± 3	84 ± 7
NDA	-	91 ± 4	100 ± 6	-	104 ± 4	98 ± 8	-	<50	49 ± 25
DPDA	76 ± 2	93 ± 2	88 ± 5	83 ± 5	104 ± 4	91 ± 3	47 ± 6	54 ± 3	35 ± 5
CHA	86 ± 11	97 ± 3	90 ± 2	78 ± 10	105 ± 6	91 ± 2	103 ± 15	99 ± 8	102 ± 10
4,4'MDA	83 ± 2	91 ± 5	88 ± 5	*	78 ± 5	93 ± 1	37 ± 6	58 ± 6	36 ± 7
H12MDA	<50	95 ± 2	89 ± 4	<50	51 ± 8	84 ± 4	<50	13 ± 1	28 ± 6
DABP	87 ± 3	103 ± 1	93 ± 5	90 ± 0	93 ± 5	86 ± 4	50 ± 10	63 ± 4	54 ± 6

数値は3試行の平均値 (%) ±SD

\*: 試料中の残存量が添加量に対して明らかに高いため算出せず

-: すべて回収されても測定値が定量限界以下であるため算出せず

ただし、いくつかの試料では試料中の含有量が添加量に対して高かったため、回収率を算出できず、10 ng 添加の NDA はすべて回収できても測定値が定量限界以下であったため回収率を算出しなかった。

軟質ウレタンフォームであるスポンジ1では大部分のアミンは70%以上の良好な回収率が得られた。ただし、HDA はいずれの濃度でも回収率は50%未満と極めて低く、H12MDA は10 ng 添加で低かった。2,6-TDA 及び2,4-TDA 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であった。

ウレタン加工製品である手袋1では、ANL、DPDA、CHA、DABP はいずれの添加量においても良好な回収率であった。また、4,4'-MDA は10 ng では試料中の含有量が添加量に対して高かったため測定できなかったが、50 及び500 ng 添加では良好な回収率であった。IPDA 及びH12MDA も10 及び50 ng 添加の回収率は低いが、500 ng 添加では83 及び84%と良好であった。一方、HDA、2,6-TDA 及び2,4-TDA は10 及び50ng 添加で全く回収されず、500 ng 添加でも47~67%と低く、試料の繊維部分への吸着による回収率の低下と推測された。

一方、塗装製品である升1は、CHA がすべての添加量で、ANL が50 ng 以上の添加で良好な回収率が得られたが、それ以外のアミンはいずれの添加量でも回収率が低かった。これは塗装内部は外気に触れないため、ポリマー末端のイソシアネート基が大量に残存しており、これとアミン類が結合し抽出されないためと考えられた。

このように本法では回収率が良好ではないアミンも一部あったが、軟質ウレタンフォーム製品では汎用モノマーの2,6-TDI 及び2,4-TDI の分解物である2,6-TDA 及び2,4-TDA、ウレタン加工製品では汎用モノマーの4,4'-MDI の分解物である4,4'-MDA で良好な回収率が得られたことから製品の測定に適用可能と考えられた。一方、ウレタン塗装製品では汎用モノマーの分解物である2,6-TDA 及び2,4-TDA は多量に添加しても回収されなかったため、本法では材質中のアミンの測定値はかなり低めに出ることになり定量値として取り扱うことはできなかった。

各アミン類の定量限界を表7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、ウレタン加工製品では表面積あたりの値を記載した。ただし、HDA は定量限界が設定でき

なかったため、確認のみとした。

表7 各アミンの定量限界

アミン	軟質ウレタン フォーム (ng/mg)	ウレタン 加工製品 (ng/cm <sup>2</sup> )
HDA	>10	>50
2,6TDA	1	50
IPDA	0.2	50
2,4TDA	1	50
ANL	0.2	1
NDA	1	5
DPDA	0.2	1
CHA	0.2	1
4,4'MDA	0.2	5
H12MDA	1	5
DABP	0.2	1

#### 5) 製品中のアミン類含有量の調査

軟質ウレタンフォームでは果物用緩衝材3検体及び洗浄用スポンジ14検体の合計17検体、ウレタン加工製品では手袋2検体及び絞り袋1検体の合計3検体について材質中のアミン類含有量を測定した。また、参考としてウレタン塗装製品についても2検体を測定した。洗浄用スポンジは主に食器、調理器具等の洗浄に使用され、直接食品を洗浄することはほとんどないため、食品衛生法の器具には該当しないが、食器や調理器具などに移行して食品に混入する可能性もあることから調査対象とした。

#### ①軟質ウレタンフォーム

軟質ウレタンフォームではすべての検体から2,6-TDA及び2,4-TDAが4~59 ng/mg 検出された(表8)。その他、ANLが13検体、CHAが1検体から検出された。アミン類の合計量は果物用で29~88 ng/mg、洗浄用で14~38 ng/mg であり、果物用は3検体と少なかったが、洗浄用と比べて2倍程度含有量が高い傾向が見られた。

また、平成19年度に報告したイソシアネート類とアミン類の残存量を比較すると、両者に相関は見られず、アミン類は約100倍存在していた(表9)。すなわち、ポリウレタン製品の原料モノマーであるイソシアネート類はイソシアネートとして残存するのはごく一部であり、大部分はアミンとして残存していることが判明した。

また、すべての試料から検出された2,4-TDAと2,6-TDAについては、これらの含有量に明らかな相関がみられた(R=0.988)(図6)。このことから、果物用・洗浄用を問わず、いずれの製品においても2,4-TDIと2,6-TDIをほぼ同じ割合で混合したものを原料としていることが示唆された。一般的な製品は2,4-TDIと2,6-TDIを4:1で混合して製造しているといわれているが、アミン類の残存比は1.8:1~2.5:1であり、2,6-TDIは2,4-TDIに比べ重合しにくく製品中に残存しやすいと考えられた。

表8 軟質ウレタンフォーム製品中のアミン類含有量 (ng/mg)

試料	HDA	2,6TDA	2,4TDA	IPDA	ANL	NDA	DPDA	CHA	4,4'MDA	H12MDA	DABP	Total
果物用 緩衝材 (3)	ND	9.5 26	19 59	ND	ND 1.3	ND	ND	ND 1.4	ND	ND	ND	29 88
洗浄用 スポンジ (14)	ND	4 13	10 25	ND	ND 0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14 38
定量限界		1	1	0.2	0.2	1	0.2	0.2	0.2	1	0.2	

数値は3試行の平均値



表9 ウレタンフォーム製品中のイソシアネート類とアミン類含有量の比較

試料		2,6-TDI or 2,6-TDA		2,4-TDI or 2,4-TDA		Total	
		イソシアネート	アミン	イソシアネート	アミン	イソシアネート	アミン
果物用 緩衝材	1	0.25	26	0.13	59	0.44	89
	2	0.11	25	0.09	57	0.20	83
	3	0.03	9.5	0.07	19	0.10	29
洗浄用 スポンジ	1	0.23	8.5	0.92	17	1.15	26
	2	0.26	11	0.68	21	0.94	33
	3	0.20	11	0.56	23	0.04	35
	4	0.02	11	0.28	25	0.60	36
	5	ND	12	0.04	22	0.77	35
	6	0.04	12	0.10	23	0.14	35
	7	0.05	13	0.11	24	0.16	38
	8	ND	8.2	0.07	17	0.07	26
	9	ND	11	0.05	21	0.05	32
	10	ND	4.0	ND	10	0.03	14
	11	0.13	10	0.11	22	0.24	32
	12	ND	7.0	ND	15	0.15	23

単位: ng/mg、ND: <0.02

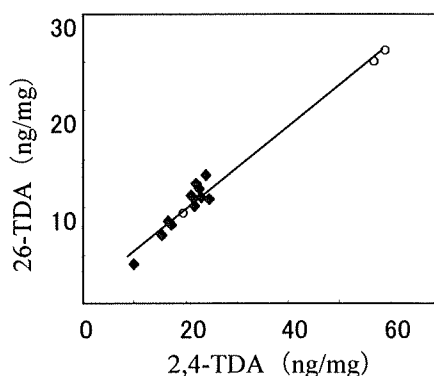


図6 材質中 2,6-TDA と 2,4-TDA 量の相関 (○: 果物用、◆: 洗浄用)

### ②ウレタン加工製品

ウレタン加工製品では手袋2検体から ANL、CHA、4,4'-MDA 及び H12MDA が検出され、総量は 714 及び 207 ng/cm<sup>2</sup>であった(表10)。手袋1ではモノマーである 4,4'-MDI の分解物である 4,4'-MDA が多量に検出されたが、手袋2からは 4,4'-MDA とそれよりも多量の H12MDA が検出された。そのため、この製品ではモノマーとして 4,4'-MDI と H12MDI の両者が使用されたものと考えられる。ANL 及び CHA については、副次的に添加された PI また

は CHI の分解物と考えられた。一方、絞り袋からはいずれのアミン類も検出されなかった。そのため、安全性を配慮して加工後に水洗浄処理などにより残存物を除去したものと推測される。

手袋2検体についてアミン含有量とイソシアネート残存量について比較したところ、ウレタンフォームと同様に材質中のイソシアネート量とアミン量とでは相関が見られなかった(表11)。

表 1 0 ウレタンコーティング繊維製品中のアミン類含有量 (ng/cm<sup>2</sup>)

試料	HDA	2,6TDA	2,4TDA	IPDA	ANL	NDA	DPDA	CHA	4,4'MDA	H12MDA	DABP	Total
手袋 1	ND	ND	ND	ND	24	ND	ND	ND	690	ND	ND	714
手袋 2	ND	ND	ND	ND	27	ND	ND	16	34	130	ND	207
絞り袋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		50	50	50	1	5	1	1	5	5	1	

数値は 3 試行の平均値

表 1 1 手袋中のイソシアネート類とアミン類含有量の比較

化合物	手袋 1		手袋 2	
	イソシアネート	アミン	イソシアネート	アミン
4,4'-MDI or 4,4'-MDA	1.5	690	111	34
H12MDI or H12MDA	ND	<5	0.8	130
PI or ANL	0.2	24	ND	27
CHI or CHA	ND	<1	ND	16
Total	2.7	714	112	207

単位: ng/cm<sup>2</sup>、ND: <0.1

### ③ウレタン塗装製品

ウレタン塗装製品では主モノマーである 2,6-TDI 及び 2,4-TDI に対応する 2,6-TDA 及び 2,4-TDA の回収率が悪かったため、参考として 升 1 と 汁椀 5 の各 1 検体のみ測定した。

その結果、升 1 からは 2,6-TDA、2,4-TDA、ANL 及び CHA が検出された (表 1 2)。ANL 及び CHA は 8.2 及び 15 ng/cm<sup>2</sup>、一方、汎用モノマーの分解物である 2,6-TDA 及び 2,4-TDA の測定値は 0.7 及び 3.3 ng/cm<sup>2</sup>であった。汁椀 5 からは 2,4-TDA 及び CHA が検出され、その測定値は 0.7 及び 0.5 ng/cm<sup>2</sup>であった。

ANL 及び CHA は添加回収試験の回収率が良く含有量のほぼすべてが測定可能であるのに対し、2,6-TDA 及び 2,4-TDA は回収率が悪く、実際に製品中に大量に残存していても 1/6 ~ 1/4 程度しか測定できない。そのため、実際には升 1 では ANL や CHA と同程度存在していると考えられた。

塗料ではウレタンフォームに比べて分子量が低いポリウレタンが使用され、塗料が乾燥していく過程で重合度が上がる。そのため、塗膜の内部では他のポリウレタン製品よりもモノマーが残存しやすい可能性がある。

表 1 2 ウレタン塗装製品における材質中アミン類測定値

試料	HDA	2,6TDA	2,4TDA	IPDA	ANL	NDA	DPDA	CHA	4,4'MDA	H12MDA	DABP	Total
升 1	ND	0.7	3.3	ND	8.2	ND	ND	15	ND	ND	ND	27
椀 5	ND	ND	0.7	ND	ND	ND	ND	0.5	ND	ND	ND	1.2

数値は 3 試行の平均値 (ng/cm<sup>2</sup>)

## 4. 溶出試験

### 1) 試験溶液の調製

溶出試験では一般に4種類の食品分類に対応した水、4%酢酸、20%エタノール、ヘプタンを浸出用液とし、100℃以下で使用する製品については水、4%酢酸及び20%エタノールでは60℃30分間、ヘプタンでは25℃60分間浸漬する。アミン類の溶出量を測定する際にも共存するイソシアネート類が分解してアミンとなり、アミン溶出量に影響を与えることが懸念された。そこで、8種類のイソシアネート類を用いて液性の異なる4種類の各浸出溶液における安定性、すなわちアミンの生成率を測定し、試験溶液の調製法を検討した。

#### ①水

イソシアネート類各2 µgを20 mLの水に添加し、60℃30分間加温後2~24時間室温で放置した。この溶液をそのままLC/MS/MSに注入し、アミン量を測定して生成率の時間的変化を確認した。さらに、酸性条件下での生成率を確認するため、60℃30分間加温後10 mLあたり400 µLの酢酸(4%酢酸)を添加した溶液についても同様に行った。

その結果、水の場合ではTDI及びPIは60℃30分間の加温で大部分が分解してアミンとなったが、HDI、IPDI、H12MDIは24時間放置しても生成率は50%以下であった。一方、酢酸を添加した場合は17~24時間放置するとH12MDIは50~60%、それ以外のイソシアネ

ート類は70%以上がアミンへと分解した(図7)。

そのため、水を浸出用液とした試験溶液は、アミン類の溶出量のみを測定する場合は溶出液をできるだけ速やかに測定し、アミンとイソシアネートの総量(総アミン類溶出量)を測定する場合には溶出液10 mLに酢酸400 µLを添加して一晩放置して測定することとした。

#### ②4%酢酸

4%酢酸を浸出用液とした試験溶液は、水と同様に、アミン類のみの溶出量を測定する場合は溶出液をできるだけ速やかに測定し、総アミン類溶出量を測定する場合は溶出液を一晩放置して測定することとした。

#### ③20%エタノール

イソシアネート類各2 µgを20 mLの20%エタノールに添加し、60℃30分間加温後2~24時間室温で放置した。

20%エタノール溶液をそのままLC/MS/MSに注入すると、2,6-TDAと2,4-TDAが分離せず分別定量ができなかった。そこで、溶液を4%酢酸で5倍希釈して測定した。その結果、アミン生成率は10~70%と化合物により差があり、24時間放置してもほとんど変化しなかった。同様にこの溶液10 mLに酢酸400 µLを添加して2~24時間室温で放置しても生成率に変化はなかった(図8)。また、塩酸等の種々の酸を追加しても加温しても生成率に変化は見られなかった。

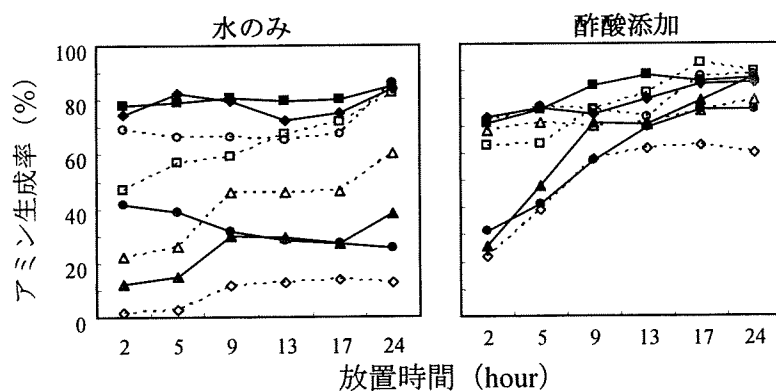


図7 水中におけるイソシアネート類からのアミンの生成

● : HDI→HDA, ■ : 2,6-TDI→2,6-TDA  
▲ : IPDI→IPDA, ◆ : 2,4-TDI→2,4-TDA  
○ : PI→ANL, □ : CHI→CHA  
△ : 4,4'-MDI→4,4'-MDA  
◇ : H12MDI→H12MDA

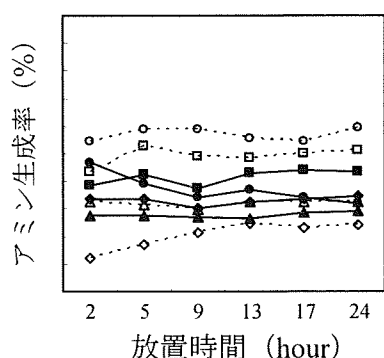


図8 20%エタノール中におけるイソシアネート類からのアミンの生成

●: HDI→HDA, ■: 2,6-TDI→2,6-TDA, ▲: IPDI→IPDA,  
◆: 2,4-TDI→2,4-TDA, ○: PI→ANL, □: CHI→CHA  
△: 4,4'-MDI→4,4'-MDA, ◇: H12MDI→H12MDA

そこで溶出液中の化合物を GC/MS で確認したところ、NCO 基がエタノールと反応し、ウレタン結合を形成していた。そのため、安定化し、酸によっても分解が進まず、水や4%酢酸のように総アミン類溶出量を測定することはできなかった。

また、溶出液を4%酢酸で5倍希釈して測定すると感度が不十分であることから、希釈せずに測定を行い、溶出量は2,6-TDA及び2,4-TDAの両アミンは合計として算出することとした。そのため、20%エタノールを浸出液とした場合は、溶出液をそのまま速やかに測定し、アミン類の溶出量のみを求めることとした。

#### ④ヘプタン

ヘプタン溶出液中のイソシアネート類及びアミン類はそのまま LC/MS/MS で測定することはできない。そこで、GC/MS で直接測定を試みたところ、定量限界は1 µg/mL程度と LC/MS/MS と比べて5000倍程度高く、十分な感度が得られなかった。そこで、溶出液と同量の4%酢酸でアミン類を抽出し LC/MS/MS で測定することとした。また、ヘプタンはANLを10 ng/mL程度含有していたので、あらかじめ

同量の4%酢酸で2回洗浄したものを使用した。

この抽出操作における各アミンの回収率を調べた。各アミン2 µgを20 mLのヘプタンに添加後25°C 1時間静置した。この溶液に4%酢酸20 mLを添加し、振とう後一晩放置して下層を採取した。これを LC/MS/MS で測定して回収率を確認した。その結果、回収率は79~110%といずれのアミンも良好であった(表13)。

一方、イソシアネート類の分解によるアミン生成率については、イソシアネート各2 µgを20 mLのヘプタンに添加し同様に操作して調べたところ、生成率はいずれも5%以下と低く、4%酢酸を加えて振とう後24時間放置してもほとんど分解しなかった(表14)。4%酢酸層へはアミン類のみが移行し、イソシアネート類はヘプタン層にとどまるため、イソシアネート類は影響しない。一方で、総アミン量を求めることはできないことが判明した。そのため、ヘプタンを浸出液として用いた場合は4%酢酸で抽出することによりアミン類の溶出量のみを測定することとした。

表13 ヘプタン溶出液から試験溶液調製時のアミン類回収率

アミン	回収率(%)
HDA	82 ± 6
2,6-TDA	106 ± 3
2,4-TDA	100 ± 4
IPDA	86 ± 6
ANL	110 ± 2
NDA	93 ± 8
DPDA	106 ± 2
CHA	79 ± 8
4,4'-MDA	101 ± 6
H12MDA	89 ± 4
DABP	89 ± 4

数値は3試行の平均値±SD