

表1 続き

溶出条件	しょう油差し No.4					スパイス入れ No.1					
	溶出量 (µg/mL)					溶出量 (µg/mL)					
	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	
メタクリル酸メチル	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	残存量 (µg/g)
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	400
20%エタノール、60℃	<0.1	0.1	0.2	0.3	0.7	0.2	0.4	0.7	1.1	2.2	
ヘアタン、25℃	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
アクリル酸メチル	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	790
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.3	
20%エタノール、60℃	0.1	0.3	0.7	1.2	3.1	0.1	0.4	0.9	1.6	3.7	
ヘアタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
トルエン	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2
20%エタノール、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
ヘアタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

溶出条件	しょう油差し No.2					スパイス入れ No.3					
	溶出量 (µg/mL)					溶出量 (µg/mL)					
	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	
メタクリル酸メチル	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	残存量 (µg/g)
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1,200
20%エタノール、60℃	0.3	0.5	1.0	1.7	3.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	
ヘアタン、25℃	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
アクリル酸メチル	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<10
20%エタノール、60℃	<0.1	0.3	0.8	1.4	3.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
ヘアタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
トルエン	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	300
20%エタノール、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
ヘアタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

表1 続き

溶出条件	調味料入れ							保存容器 No.1					
	溶出量 (µg/mL)							溶出量 (µg/mL)				残存量 (µg/g)	
	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	残存量 (µg/g)	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間		
メタクリル酸メチル 水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1,600	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2		1,600	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
20%エタノール、60℃	0.2	0.4	1.1	1.9	3.1		100	0.5	0.9	2.1	2.8	5.3	2,800
ヘプタン、25℃	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5			—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
アクリル酸メチル 水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
20%エタノール、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.3		110	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.4	
ヘプタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
トルエン 水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		1,300	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
20%エタノール、60℃	0.1	0.2	0.7	0.9	1.5			0.1	0.1	0.3	0.4	0.6	630
ヘプタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

溶出条件	保存容器 No.3							オイルスプレー					
	溶出量 (µg/mL)							溶出量 (µg/mL)				残存量 (µg/g)	
	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間	残存量 (µg/g)	30分間	1時間	3時間	6時間	24時間		
メタクリル酸メチル 水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		530	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1		530	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
20%エタノール、60℃	0.1	0.2	0.6	1.0	1.6			0.2	0.4	1.2	1.7	3.9	1,700
ヘプタン、25℃	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5			—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
アクリル酸メチル 水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1		760	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2		760	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
20%エタノール、60℃	0.1	0.2	0.6	1.1	2.3			0.1	0.2	0.7	1.3	3.3	810
ヘプタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
トルエン 水、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
4%酢酸、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		26	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
20%エタノール、60℃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ヘプタン、25℃	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

表2 長期溶出試験における揮発性化合物の溶出量

溶出条件	しょう油差し No.1				しょう油差し No.2				
	溶出量 (µg/mL)		残存量 (µg/g)		溶出量 (µg/mL)		残存量 (µg/g)		
	1日	1週間	2週間	4週間	1日	1週間	2週間	4週間	
メタクリル酸メチル 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2,500
アクリル酸メチル 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	73
トルエン 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<2

溶出条件	しょう油差し No.3				しょう油差し No.4				
	溶出量 (µg/mL)		残存量 (µg/g)		溶出量 (µg/mL)		残存量 (µg/g)		
	1日	1週間	2週間	4週間	1日	1週間	2週間	4週間	
メタクリル酸メチル 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	190
アクリル酸メチル 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	600
トルエン 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<2

溶出条件	保存容器 No.1				保存容器 No.3				
	溶出量 (µg/mL)		残存量 (µg/g)		溶出量 (µg/mL)		残存量 (µg/g)		
	1日	1週間	2週間	4週間	1日	1週間	2週間	4週間	
メタクリル酸メチル 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
20%エタノール、25°C	<0.1	0.5	0.9	1.4	<0.1	0.1	0.1	0.2	530
ハプタン、25°C	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
アクリル酸メチル 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	
20%エタノール、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.3	760
ハプタン、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
トルエン 4%酢酸、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
20%エタノール、25°C	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	26
ハプタン、25°C	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

＜その2＞ラミネートフィルム中のイソシアネート類及びアミン類の分析

研究分担者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所
 研究協力者 阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

ラミネートフィルムとは複数の材質フィルムを貼り合わせたもので様々な食品包装に使用されている。単層フィルムでは材質ごとに長所及び短所を有する。ポリエチレンはヒートシール性はよいが、酸素バリア性が不十分であり、ナイロンはバリア性はよいが、水分に弱いなど様々である。そこで、複数の材質を組み合わせることでラミネートフィルムとすることにより、それぞれの長所を併せ持つ優れたフィルムとすることができる。ラミネートフィルムは複数のポリマー層から構成され、それらの接着にはポリウレタンをベースとした接着剤が使用されることが多い。この接着剤は主剤と硬化剤からなり、それらの水酸基とイソシアネート基が図1のようにウレタン反応することにより硬化して接着する。

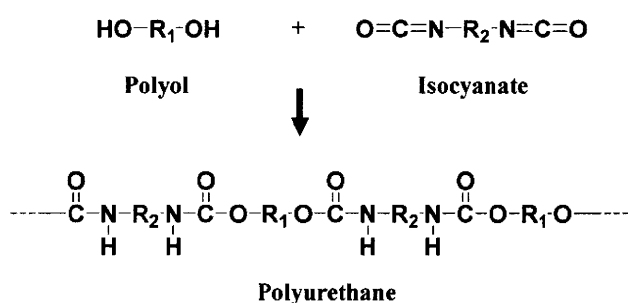


図1 イソシアネートとポリオールによるウレタン反応

主剤はエチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの低分子ポリオールのほか、ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなどのポリエーテル系ポリオール、ポリカプロラ

クトンやジオールと二塩基酸からのポリエステルなどのポリエステル系ポリオールが使用される。

硬化剤はヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、トリレ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)、イソフロロンジイソシアネート (IPDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI) 等のイソシアネートモノマーをベースとしたダイマー、トリマー、プレポリマー等である¹⁾。硬化剤成分として使用されるイソシアネートモノマー及び代表的な硬化剤の構造を図2及び3に示した。

イソシアネートモノマーは反応性が高く、中でも芳香環を有するイソシアネート類には発がん物質とされているものが多数ある。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4)、発がん性の芳香族第一級アミン類 (primary aromatic amines : PAAs) となるためである^{2,3)}。

ラミネートフィルム中のイソシアネートモノマー類またはアミン類の残存量または溶出量について調査した報告は少なく^{4,7)}、我が国の製品についての報告はない。しかし、食品を容器に充填したのちボイルしたり加熱して製造されるレトルト食品など高温で使用されることも多く、溶出量が高くなる可能性がある。

Ellendt ら⁶⁾は主にドイツの工場で製造された51製品についてイソシアネートモノマー類の残存量及びアミン類の溶出量を調査し、8製品からイソシアネート基 (NCO) の量として 0.01~0.26 mg/kg の 2,4-TDI、

2,4-MDI、4,4'-MDIまたはIPDIを検出した。
水を用いたPAAの溶出試験では、2,4-トル
エンジアミン(2,4-TDA)が1検体のみで定
量限界(10 µg/kg食品)以下ではあったが検
出されたと報告している。

そこで、国内で流通しているラミネートフ
ィルム製袋について、イソシアネートモノマ
ー類及びアミン類残存量、並びに食品擬似溶
媒への溶出量を測定することとした。

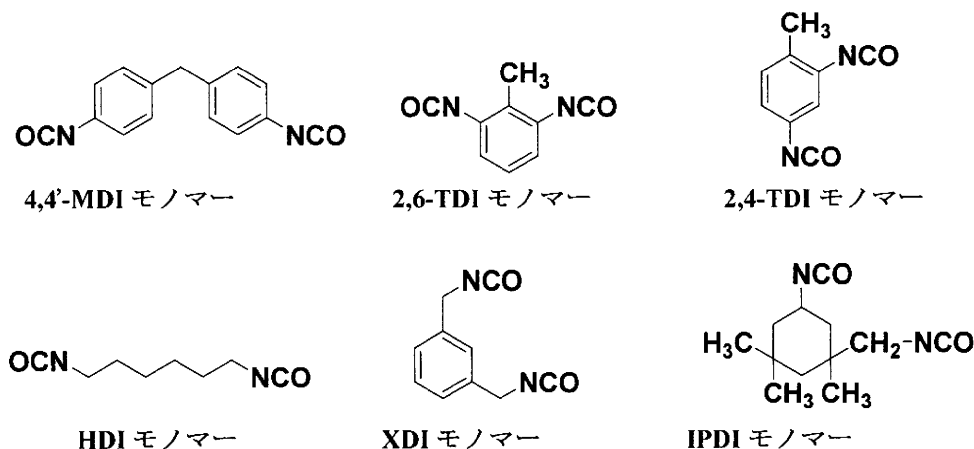


図2 イソシアネートモノマーの構造

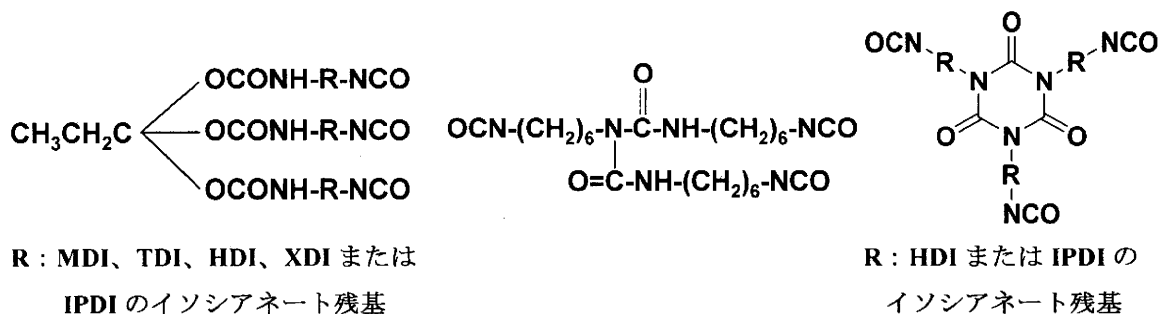


図3 代表的な硬化剤の構造

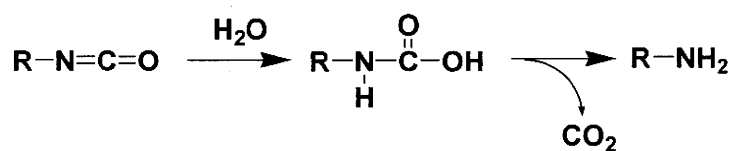


図4 イソシアネートからアミンへの加水分解

表1 各試料の使用条件及び構成、並びに使用された硬化剤の種類

試料	使用条件	硬化剤	構成
			外層－接着層及び中間層－食品接触層
1	非加熱	MDI, TDI base	OPP (40 μm)－ <u>Ad</u> －CPP (20 μm)
2	非加熱	MDI base	PET (12 μm)－ <u>Ad</u> －CPP (50 μm)
3	ボイル	HDI, XDI base	ONY (15 μm)－ <u>Ad</u> －LLDPE (60 μm)
4	ボイル	MDI base	アルミナ蒸着 PET (12 μm)－ <u>Ad</u> －CPP (50 μm)
5	レトルト	XDI, IPDI base	PET (12 μm)－ <u>Ad</u> －AL (7 μm)－ <u>Ad</u> －CPP (70 μm)
6	レトルト	XDI, IPDI base	PET (12 μm)－ <u>Ad</u> －AL (7 μm)－ <u>Ad</u> －ONY (15 μm)－ <u>Ad</u> －CPP (70 μm)
7	レトルト	XDI, IPDI base	アルミナ蒸着 PET (12 μm)－ <u>Ad</u> －ONY (15 μm)－ <u>Ad</u> －CPP (50 μm)

Ad：接着層、OPP：二軸延伸ポリプロピレン、CPP：無延伸ポリプロピレン、PET：二軸延伸ポリエチレンテレフタレート、ONY：二軸延伸ナイロン、LLDPE：高密度ポリエチレン、AL：アルミニウム箔

B. 研究方法

1. 試料

実際の製品と同じ仕様で作成されたラミネートフィルム製袋7検体。各検体の使用条件、材質及び接着に使用された硬化剤の種類を表1に示した。

2. 試薬

1) 標準品

①イソシアネートモノマー類標準品

Hexamethylene diisocyanate (HDI)：含量98%以上、*m*-xylylene diisocyanate (XDI)：含量95%以上、1,3-bis(isocyanatomethyl) cyclohexane (H6XDI)：含量98%以上、tolylene-2,6-diisocyanate (2,6-TDI)：含量95%以上、isophoronediiisocyanate (IPDI)：含量98%以上、tolylene-2,4-diisocyanate (2,4-TDI)：含量99%以上、phenyl isocyanate (PI)：含量98%以上、cyclohexyl isocyanate (CHI)：含量98%以上、4,4'-diphenylmethane diisocyanate (4,4'-MDI)：含量98%以上、dicyclohexyl-methane-4,4'-diisocyanate (H12MDI)：含量90%以上以上東京化成工業(株)製

②アミン標準品

Hexamethylene diamine (HDA)：含量99%以

上、*m*-xylylenediamine (XDA)：含量98%以上、1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane (H6XDA)：含量98%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、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、ε-カプロラクタム：：含量99%以上 東京化成工業(株)製

Aniline (ANL)：含量99%以上 和光純薬工業(株)製

2) その他の試薬

ギ酸：特級 含量98%以上、酢酸：精密分析用 含量99.7%以上、エタノール：残留農薬・PCB試験用、トルエン：特級 含量99.5%、以上シグマアルドリッチジャパン社製

メタノール、アセトニトリル：HPLC分析用メルク社製

ジクロロメタン：残留農薬・PCB試験用、オリーブ油 和光純薬工業(株)製

ジブチルアミン (DBA)：東京化成工業(株)製

DBA 溶液：DBA 50mg にジクロロメタンを

加えて 100 mL とした。

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

各イソシアネート標準原液（1000 µg/mL）：イソシアネートモノマー標準品 10 mg にトルエンを加えて溶解し 10 mL とした。

イソシアネート混合標準原液：各イソシアネート標準原液を 1 mL ずつ混合し、ジクロロメタンを加えて 50 mL とした。

イソシアネート混合標準溶液：イソシアネート類標準原液をジクロロメタンで適宜希釈し 0.5~50 ng/mL とした（用時調製）。

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。

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。

アミン混合標準溶液：各アミン標準原液を試験溶液と同じ溶媒で適宜希釈し 0.2~50 ng/mL とした。

3. 装置

高温高压調理殺菌装置：RCS-60/10 日阪製作所（株）製

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

減圧遠心エバポレーター：CVE-100 東京理化器械（株）製

4. LC/MS/MS 測定条件

1) イソシアネートモノマー類

カラム：Acquity BEH C18 (2.1 mm×100 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／アセトニトリル、A：B (1：1) →直線グラジエント (8 min) →A：B (5：95) (4 min)、流速：0.3 mL/min、注入

量：10 µL、イオン化法：ESI (+)、測定モード：Multiple Reaction Monitoring (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：表 2 に記載

2) アミン類

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／メタノール、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：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、定量イオン及び定量限界：表 3 に記載

5. 試験溶液の調製

1) イソシアネートモノマー類残存量

試料 (25cm²) を細切り、15 mL 容のスクリーキャップ付きガラス試験管に入れ、DBA 溶液 5 mL を加え、60°C で一晩放置した。抽出液を採取し、試料をジクロロメタン 5 mL で洗浄後、抽出液と洗液を合わせ、減圧遠心エバポレーターで濃縮乾固した。残さにアセトニトリル 1 mL を加えた後、フィルターろ過して試験溶液とした。

2) アミン類残存量

試料 (25cm²) を細切り、ジクロロメタン 5 mL 及びメタノール 100 µL を加え 60°C で一晩放置した。抽出液を採取し、4%酢酸 2.5 mL を加えて振とう後、4%酢酸層を採取した。ジクロロメタン層に再度 4%酢酸 2.5 mL を加え

表2 測定対象としたイソシアネートモノマー類とその測定条件

略号	化合物名	EU Directive 2002/72/EC	分子量	組成式	保持時間 (分)	LC/MS/MS条件			定量限界 (ng/mL)
						定量イオン(m/z)	Cone電圧 (V)	Collisionエネ ルギー(eV)	
HDI	Hexamethylene diisocyanate	+	168	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	4.06	427.33 → 130.1	40	30	0.5
2,6-TDI	2,6-Toluene diisocyanate	+	174	C ₇ H ₆ N ₂ O ₂	4.38	433.26 → 130.1	55	26	0.5
2,4-TDI	2,4-Toluene diisocyanate	+	174	C ₇ H ₆ N ₂ O ₂	4.79	433.26 → 130.1	55	26	0.5
IPDI	Isophorone diisocyanate	+	222	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	5.18, 6.19	481.46 → 130.1	45	28	1.0, 0.5
4,4'-MDI	Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate	+	250	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂	6.14	509.40 → 130.1	55	28	0.5
XDI	Xylene diisocyanate	-	188	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂	4.03	447.39 → 130.1	45	24	0.5
PI	Phenyl isocyanate	-	119	C ₆ H ₅ NO	3.17	249.09 → 130.1	35	16	1.0
CHI	Cyclohexyl isocyanate	+	125	C ₆ H ₁₁ NO	3.36	255.09 → 130.1	35	18	0.5
H12MDI	Dicyclohexylmethane diisocyanate	+	262	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₂	6.28	521.40 → 130.1	45	30	0.5
H6XDI	1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane	-	194	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	4.34, 4.60	453.39 → 130.1	45	30	0.5

表3 測定対象としたアミン類とその測定条件

略号	化合物名	EU Directive 2002/72/EC	分子量	組成式	保持時間 (分)	LC/MS/MS条件			定量限界 (ng/mL)
						定量イオン(m/z)	Cone電圧 (V)	Collisionエネ ルギー(eV)	
HDA	1,6-Diaminohexane	+	116	C ₆ H ₁₆ N ₂	1.13	117.0 → 99.9	25	12	0.5
2,6-TDA	2,6-Toluene diamine	+	122	C ₇ H ₁₀ N ₂	2.12	122.9 → 105.9	35	16	0.2
2,4-TDA	2,4-Toluene diamine	+	122	C ₇ H ₁₀ N ₂	3.53	122.9 → 105.9	35	16	0.2
IPDA	Isophorone diamine	+	170	C ₁₀ H ₂₂ N ₂	2.98	171.1 → 154.0	30	14	0.5
4,4'-MDA	Diphenylmethane-4,4'-diamine	+	198	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	7.70	199.0 → 105.9	45	26	0.2
XDA	Xylene diamine	-	136	C ₈ H ₁₂ N ₂	1.28	136.9 → 119.9	15	10	0.5
ANL	Aniline	+	93	C ₆ H ₇ N	4.14	93.8 → 76.8	30	16	0.5
CHA	Cyclohexyl amine	+	99	C ₆ H ₁₃ N	7.62	99.9 → 82.9	25	10	0.5
H12MDA	Dicyclohexylmethane diamine	+	210	C ₁₃ H ₂₆ N ₂	7.70	211.1 → 80.9	30	18	0.5
H6XDA	1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexane	-	142	C ₈ H ₁₈ N ₂	1.47	143.0 → 126.0	25	14	0.5
CLP	ε-Caprolactam	+	113	C ₆ H ₁₁ NO	8.01	114.3 → 114.3	35	10	0.2

*:芳香族第一級アミン(PAAs)として

て同様に処理した。採取した 4%酢酸層をあわせ、4%酢酸で 5 mL に定容し試験溶液とした。

3) アミン類溶出量

①溶出試験

溶出試験の温度は各試料の実際の使用温度に合わせて設定し、非加熱製品に使用する試料 1 及び 2 は 60°C、ボイル製品に使用する試料 3 及び 4 は 95°C、レトルト製品に使用する試料 5、6 及び 7 は 95°C 及び 121°C とした。

試料に水、4%酢酸、20%エタノールまたはオリーブ油を 150 mL 充てんし、ヒートシールした後、60°C は恒温水槽、95°C 及び 121°C は高温高圧調理殺菌装置の熱水置換により 30 分間加温または加熱した。冷後、開封し内容物をポリプロピレン製チューブに移して溶出液とした。

②試験溶液

4%酢酸または 20%エタノール溶出液はそのまま、水溶出液はその 10mL に酢酸 400 μ L を添加し一晩室温で放置したものを試験溶液とした。オリーブ油溶出液は 2.5mL を採取し、4%酢酸 2.5 mL 及びジクロロメタン 40 mL を加えて振とう後、4%酢酸層を採取した。再度、ジクロロメタン層に 4%酢酸 2.5 mL を加えて同様に処理した。採取した 4%酢酸層をあわせ、4%酢酸で 5 mL に定容して試験溶液とした。

6. 定量

イソシアネートモノマー類は、15 mL 容のスクリーキャップ付きガラス試験管に DBA 溶液 5 mL を加え、各濃度のイソシアネート混合標準溶液を 100 μ L 加えた後 60°C で一晩放置した。冷後、減圧遠心エバポレーターで濃縮乾固し、アセトニトリル 1 mL を加えた。この液を LC/MS/MS で測定し検量線を作成した。

アミン類は各試験溶液と同じ溶媒で希釈して調製したアミン混合標準溶液を LC/MS/MS

で測定し、それぞれの検量線を作成した。

試験溶液は各条件の LC/MS/MS で測定し、定量イオンのピーク面積より検量線を用いて定量した。ただし、XDI、IPDI 及び H6XDI についてはそれぞれの異性体のピーク面積の合計を用いて定量した。

C. 研究結果と考察

1. 測定方法の検討

1) 測定対象化合物

イソシアネートモノマー類については硬化剤のベースモノマーである HDI、XDI、2,6-TDI、2,4-TDI、4,4'-MDI 及び IPDI、2,6-TDI、並びに 2,4-TDI、XDI 及び 4,4'-MDI の不純物として含有すると考えられる PI、CHI、H6XDI 及び H12MDI の合計 10 種類を測定対象とした。アミン類については上記イソシアネートモノマーに対応する 10 種類のアミンを測定対象とした。

2) イソシアネートモノマー類残存量

①試験溶液の調製

試料中に残存するイソシアネートモノマー類は、2~3 mm 角に細切した試料をジクロロメタンで 60°C 一晩抽出した後、平成 19 年度の厚生労働科学研究⁸⁾で確立した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分析法により試験溶液を調製した。

②添加回収試験及び定量限界

試料 7 を 25 cm² 採取し細切後、各イソシアネートモノマー 5 ng を添加し、添加回収試験を行った (表 4)。

いずれのイソシアネートモノマーも 83~106% と良好な回収率が得られた。また、変動係数も 6% 以下と良好であった。

試料面積あたりの定量限界は PI では 0.04 ng/cm²、それ以外は 0.02 ng/cm² であった。

表4 添加回収試験

イソシアネート	回収率 (%)	定量限界 (ng/cm ²)
HDI	100 ± 3	0.02
XDI	104 ± 3	0.02
H6XDI	87 ± 6	0.02
2,6-TDI	105 ± 3	0.02
IPDI	90 ± 3	0.02
2,4-TDI	100 ± 1	0.02
PI	106 ± 4	0.04
CHI	99 ± 6	0.02
4,4'-MDI	83 ± 1	0.02
H12MDI	88 ± 2	0.02

回収率は3試行の平均値±SD

表5 添加回収試験

アミン	回収率 (%)	定量限界 (ng/cm ²)
HDA	72 ± 4	0.10
XDA	64 ± 5	0.10
H6XDA	88 ± 3	0.10
2,6-TDA	83 ± 4	0.04
IPDA	84 ± 7	0.10
2,4-TDA	89 ± 2	0.04
ANL	90 ± 3	0.10
CHA	59 ± 2	0.10
4,4'-MDA	99 ± 1	0.04
H12MDA	70 ± 4	0.10

回収率は3試行の平均値±SD

3) アミン類残存量

①試験溶液の調製

残存するアミン類はイソシアネートモノマー類と同様にジクロロメタンで60℃一晩抽出した。その際、メタノールを100 µL加えることによりイソシアネート類を誘導体化させ、イソシアネート類に由来するアミン類の生成を抑制した⁹⁾。抽出後、4%酢酸2.5 mLで2回で振り取り試験溶液とした。

②添加回収試験及び定量限界

試料7を25 cm²採取し細切後、各アミン25 ngを添加し、添加回収試験を行った(表5)。

大部分は70%以上の良好な回収率が得られ、変動係数も7%以下と良好であった。しかし、XDAとCHAの回収率は64及び59%とやや低かった。試料面積あたりの定量限界は2,6-TDA、2,4-TDA及び4,4'-MDAでは0.04 ng/cm²、それ以外は0.1 ng/cm²であった。

4) アミン類溶出量

溶出試験では一般食品、酸性食品、酒類、油脂及び脂肪性食品の擬似溶媒としてそれぞれ水、4%酢酸、20%エタノール、オリーブ油を浸出用液とした。浸出用液に溶出したイ

ソシアネートは加水分解して徐々にアミンとなる。そこで、水及び4%酢酸を浸出用液とする場合にはイソシアネートをアミンへと変換し、溶出したアミンとの総量(総アミン溶出量)として測定した。一方、20%エタノール及びオリーブ油を浸出用液とする場合はアミンのみを測定した。水、4%酢酸及び20%エタノールへの溶出量については、平成21年度の厚生労働科学研究⁹⁾に準じて試験溶液を調製した。

水を浸出用液とした場合は、溶出液10 mLに酢酸400 µLを添加して一晩放置したものを試験溶液とした。

4%酢酸を浸出用液とした場合は、溶出液をそのまま一晩放置したものを試験溶液とした。

20%エタノールを浸出用液とした場合は、イソシアネート基がエタノールと反応し、安定なウレタン結合を形成するため、水や4%酢酸のように分解して総アミン類溶出量を測定することはできなかった。そのため、溶出液をそのまま試験溶液としアミン類の溶出量を求めた。試験溶液をLC/MS/MSで測定すると、2,6-TDAと2,4-TDAが分離せず分別定量がで

きないため合計値として求めた。

オリーブ油を浸出用液とした場合は、溶出液 2.5mL にジクロロメタン 40 mL を加えて粘性を低下させるとともに、4%酢酸 2.5 mL で2回アミン類を抽出して試験溶液とした。オリーブ油に 10 ng/mL となるようにアミン類を添加して溶出液からの回収率を確認した。その結果、表 6 に示すように、大部分のアミンは

表 6 オリーブ油溶出液からの添加回収試験

アミン	回収率 (%)	定量限界 (ng/mL)
HDA	95 ± 8	1.0
XDA	72 ± 5	1.0
H6XDA	105 ± 6	1.0
2,6-TDA	86 ± 4	0.4
IPDA	84 ± 4	1.0
2,4-TDA	73 ± 2	0.4
ANL	35 ± 3	-
CHA	92 ± 4	1.0
4,4'-MDA	99 ± 2	0.4
H12MDA	104 ± 3	1.0
CPL	94 ± 4	0.4

回収率は 3 試行の平均値 ± SD

70%以上の良好な回収率が得られ、変動係数も 8%以下と良好であった。しかし、ANLのみ 35%と明らかに低かったため、検出された場合は参考値として取り扱った。

2. 各種ラミネート製品の調査

1) 試料

今回試験した製品は、国内で製造されたラミネートフィルム製袋 7 試料である。製造者より使用条件、接着剤の硬化剤、フィルムの構成などについて情報が提供された(表 1)。試料 1 及び 2 は非加熱用、試料 3 及び 4 はボイル用で、いずれも 2 種類のポリマーフィルムとその間の接着層の 3 層から成る。一方、試料 5 ~ 7 はレトルト用で、高温時の気体透過性を抑えるため、バリア性の高いアルミニウム箔や二軸延伸ナイロンを含め、5 層または 7 層のラミネートと成っている。

2) イソシアネートモノマー残存量

各試料のイソシアネートモノマー類の残存量を測定したところ、表 7 に示すように、試料 1 では 2,6-TDI が 0.1 ng/cm²、4,4'-MDI が 0.36 ng/cm²、試料 5 及び 6 では XDI 及び IPDI が 0.03 ~ 0.08 ng/cm² 検出された。これらはいずれ

表 7 試料中のイソシアネートモノマー類の面積あたりの残存量

試料	硬化剤	残存量 (ng/cm ²)									
		HDI	XDI	H6XDI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	PI	CHI	4,4'-MDI	H12MDI
1	MDI, TDI	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	0.36	ND
2	MDI	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	HDI, XDI	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	MDI	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	XDI, IPDI	ND	0.05	ND	ND	ND	0.05	ND	ND	ND	ND
6	XDI, IPDI	ND	0.03	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND
7	XDI, IPDI	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02

数値は 2 試行の平均値、ND : 定量限界以下

表8 試料中のイソシアネートモノマー類の重量あたりのNCO量としての残存量

試料	NCOとしての残存量 (mg/kg)				
	XDI	2,6-TDI	IPDI	4,4'-MDI	Total
1	ND	0.009	ND	0.022	0.031
5	0.002	ND	0.002	ND	0.004
6	0.001	ND	0.003	ND	0.004

も使用された硬化剤に対応したモノマー類である。

一方、試料2、3、4及び7は同様にポルウレタン系の接着剤を使用しているにも関わらずいずれのモノマーも検出されなかった。硬化剤の配合比率、接着条件などにより、未反応のイソシアネートモノマーの残存を抑えているものと推測される。

欧州では食品に接触する容器包装に使用できるイソシアネートモノマーを欧州指令2002/72/EC¹⁰⁾で14種類に制限しており、最終製品にはイソシアネート基(NCO)として合計で1.0 mg/kgを超えて残留してはならないとしている。そこで、今回検出された各モノマーの残存量を、試料重量あたりのNCO量に換算した(表8)。合計量を欧州の規制値と比較してみると、試料5及び6では0.004 mg/kg

と欧州の規制値の1/250と少なく、最も残存量が多かった試料1でも0.031 mg/kgと規制値の約1/30であった。

3) アミン類残存量

試料中のイソシアネートモノマー類は大気中の水分と容易に反応してアミンに分解して残存する。そこで、試料中のアミン類残存量を測定した。

その結果、表9に示すようにすべての試料から使用した硬化剤に対応するHDA、XDA、2,6-TDA、IPDA及び4,4'-MDAが検出された。その他、試料3、5及び6からはANL、試料6及び7からはXDAの分解物と考えられるH6XDAも検出された。しかし、アミン類の残存量は0.06~0.66 ng/cm²とイソシアネートモノマー類の残存量の1~10倍程度であった。一方、平成19年度及び21年度で測

表9 試料中のアミン類の面積あたりの残存量

試料	残存量 (ng/cm ²)										
	HDA	XDA	H6XDA	2,6-TDA	2,4-TDA	IPDA	ANL	CHA	4,4'-MDA	H12MDA	CPL
1	ND	ND	ND	0.04	ND	ND	ND	ND	0.16	ND	-
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	-
3	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	ND	ND	ND	52
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	-
5	ND	0.56	ND	ND	ND	0.20	0.12	ND	ND	ND	-
6	ND	0.66	0.30	ND	ND	0.32	0.16	ND	ND	ND	63
7	ND	ND	0.20	ND	ND	0.14	ND	ND	ND	ND	70
定量限界	0.10	0.10	0.10	0.04	0.10	0.04	0.10	0.10	0.04	0.10	0.10

数値は2試行の平均値、ND：定量限界以下

定したウレタンフォーム製品では、原料モノマーであるイソシアネート類の残存量が高く、さらにアミン類はその約 100 倍残存していたが^{8,9)}、ラミネートフィルムでの残存量は1/100程度と低いことが判明した。

ラミネートフィルムでは、硬化剤に由来するイソシアネートモノマーやその分解物であるアミン類の残存がウレタンフォーム製品と比べて極めて低いことが明らかとなった。

3. 試料からのアミン類溶出量

ラミネートフィルム中のイソシアネートモノマーやアミン類の残存量はウレタンフォーム製品に比較して低く、しかも食品との間にはポリエチレンやポリプロピレンなどの食品接触層がある。しかし、単位重量当たりの表面積が広いことからその溶出が懸念された。

そこで、食品擬似溶媒として水、4%酢酸、20%エタノール及びオリーブ油を用い、各試料からの溶出量を測定した。なお、水、4%酢酸ではイソシアネート類とアミン類の総量、20%エタノール及びオリーブ油ではアミン類として測定した。溶媒ごとの溶出量を表 10～13に示した。

1) 水

水では試料4から4,4'-MDAが0.3 ng/mL溶出したが、それ以外の試料からはいずれのアミン類も検出されなかった。一方、ナイロンを使用している試料6及び7からはナイロンのモノマーであるCPLの溶出が見られ、その量は材質中残存量の61及び73%であった。このことから、CPLは食品接触面であるポリプロピレン層を透過して溶出することが示された。

2) 4%酢酸

4%酢酸では、試料1、2及び3からはいずれのアミン類も検出されなかった。一方、試

料4から水と同様に4,4'-MDAが溶出したほか、試料5、6及び7ではIPDAの溶出が見られた。その量は試料5及び6では121°Cでも0.6及び0.8 ng/mLであり、95°Cと比べてやや増加した程度であったが、試料7では121°Cで7.2 ng/mLと95°Cと比べて約10倍に増加した。

試料5及び6は材質中にIPDIが残存していたが、試料7ではみられなかった(表7)。しかも、試料7では95°Cに比して121°CでIPDIの溶出量が急増している。さらに次項で示すように20%エタノールでは121°Cでも溶出量は高くない。以上のことから、試料7の接着層のポリウレタンが、4%酢酸存在下121°Cの高温で分解してIPDAを生成し、それが溶出したものと推測された。

また、CPLについては、水の場合と同じ試料で同程度の溶出がみられた。

3) 20%エタノール

20%エタノールでは、試料4から4,4'-MDAの溶出が見られ、その量は水や4%酢酸と同程度であった。試料5、6及び7ではIPDAの溶出が見られたが、その量は4%酢酸の半分程度であり、試料7では121°Cでも0.3 ng/mLであった。一方、試料5及び6では4%酢酸では検出されなかったXDAが0.6～1.5 ng/mL検出された。XDAはIPDAと比べ脂溶性が高く、4%酢酸よりも20%エタノールで溶解しやすいものと考えられた。一方、試料1、2及び3からはいずれのアミン類も検出されなかった。

また、試料6及び7でのCPLの溶出量は水や4%酢酸よりもやや高く、材質中残存量の69及び82%であった。

4) オリーブ油

オリーブ油では、全試料においていずれの化合物の溶出も見られなかった。アミン類や

表10 水の総アミン類溶出量

試料	硬化剤	溶出温度	溶出量 (ng/mL)													
			HDA	XDA	H6XDA	2,6-TDA	2,4-TDA	IPDA	ANL	CHA	4,4'-MDA	H12MDA	CPL			
1	MDI, TDI	60°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
2	MDI	60°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
3	HDI, XDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	MDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	-
5	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
6	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	85
7	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	137
定量限界			0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	10

数値は3試行の平均値、ND：定量限界以下

表11 4%酢酸の総アミン類溶出量

試料	硬化剤	溶出温度	溶出量 (ng/mL)													
			HDA	XDA	H6XDA	2,6-TDA	2,4-TDA	IPDA	ANL	CHA	4,4'-MDA	H12MDA	CPL			
1	MDI, TDI	60°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
2	MDI	60°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
3	HDI, XDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	MDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	-
5	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
6	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88
7	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	40
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	139
定量限界			0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	10

数値は3試行の平均値、ND：定量限界以下

表 1 2 20%エタノールのアミン類溶出量

試料	硬化剤	溶出温度	溶出量 (ng/mL)												
			HDA	XDA	H6XDA	2,6 and 2,4-TDA	IPDA	ANL	CHA	4,4'-MDA	H12MDA	CPL			
1	MDI, TDI	60°C	ND	ND	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
2	MDI	60°C	ND	ND	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
3	HDI, XDI	95°C	ND	ND	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	MDI	95°C	ND	ND	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	-
5	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
		121°C	ND	0.6	ND	ND*	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
6	XDI, IPDI	95°C	ND	1.2	ND	ND*	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26
		121°C	ND	1.5	ND	ND*	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	96
7	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	50
		121°C	ND	ND	ND	ND*	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	153
定量限界			2	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	1	10

数値は3試行の平均値、* : 2,6-TDAと2,4-TDAの合計量、ND : 定量限界以下

表 1 3 オリーブ油のアミン類溶出量

試料	硬化剤	溶出温度	溶出量 (ng/mL)												
			HDA	XDA	H6XDA	2,6-TDA	2,4-TDA	IPDA	ANL	CHA	4,4'-MDA	H12MDA	CPL		
1	MDI, TDI	60°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
2	MDI	60°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
3	HDI, XDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	MDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
5	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
6	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	XDI, IPDI	95°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		121°C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界			1	1	1	0.4	1	0.4	1	0.4	1	1	0.4	1	20

数値は3試行の平均値、ND : 定量限界以下

表 1 4 アミン類溶出量と欧州規制値との比較

アミン類	SML (mg/kg)	最大溶出量 (mg/kg)	比率	試料及び溶出条件
HDA	2.4	<0.0005	<0.0002	-
XDA	0.05	0.002	0.040	試料 6、20%エタノール (121°C 30 分)
IPDA	6	0.007	0.0012	試料 7、4%酢酸 (121°C 30 分)
CHA	-	<0.0005	-	-
H12MDA	0.05	<0.0005	<0.01	-
CPL	15	0.16	0.011	試料 7、20%エタノール (121°C 30 分)
2,6-TDA	定量限界	<0.0002	<0.02	-
PAAs 2,4-TDA	(0.01)	<0.0005	<0.05	-
4,4'-MDA	以下	0.0003	0.030	試料 4、4%酢酸 (121°C 30 分)

比率：最大溶出量/SML

CPL は水溶性は高いが、オリーブ油には溶解しにくいと推測された。

5) 欧州の規制値との比較

欧州では欧州指令 2002/72/EC¹⁰⁾により食品に接触する容器包装に使用できる化合物として CHA、HDA、XDA、H12MDA、IPDA 及び CPL を認めているが、そのうち HDA、XDA、H12MDA、IPDA 及び CPL では特定移行限度値 (Specific Migration Limit : SML) が設定されている。さらに、欧州指令 2007/19/EC¹¹⁾ではプラスチック製品から 2,6-TDA、2,4-TDA、4,4'-MDA などの芳香族第一級アミン類 (PAA) が溶出してはならない (定量限界：0.01 mg/kg 食品) としている。そこで、今回行った溶出試験のすべての溶出条件の中で最も高かった溶出量を食品重量あたりの溶出量に換算して、欧州の各種規制値と比較した (表 1 4)。

その結果、各アミン類の溶出量はそれぞれの限度値と比べて XDA では約 1/25、CPL では約 1/90、PAA として検出された 4,4'-MDA では約 1/30 であった。また、最も溶出量が多かった IPDA は規制値も高く、溶出量は約 1/850 と低

かった。

以上のように、今回 4 種のアミン類の溶出が確認されたが、それらの溶出量はいずれも欧州の限度値と比べて十分に低かった。

D. 結論

ラミネートフィルム中のイソシアネートモノマー類残存量、それらが分解して生成したアミン類の残存量並びにそれらの溶出量を測定した。その結果、製品中には硬化剤に由来するイソシアネートモノマー類が残存していた。しかし、その量は欧州の限度値の 1/30 以下と微量であった。また、イソシアネート類の分解物であるアミン類についてもイソシアネート類と同じかやや多い程度であり、昨年度検討したウレタンフォームのように多くはなかった。

各種食品擬似溶媒を用いてアミン類の溶出量を測定したところ、ボイル用やレトルト用など高温で使用するフィルムから溶出が見られた。これは、試験温度が高温であること、さらにフィルムのガスバリア性が高いため、外部に揮散しないためと考えられた。

しかし、それらの溶出量は欧州の限度値と

比べ低く、最も高いものでも 1/25 以下であった。また、溶出が見られたのは主に 4%酢酸や 20%エタノールであり、一般食品の擬似溶媒である水では 1 検体から 4,4'-MDA の溶出が見られたのみであった。また、オリーブ油では全く溶出が見られなかった。

以上のことから、ウレタン系接着剤に由来するイソシアネートモノマー類やアミン類は高温条件下でもラミネートフィルムから食品への移行はないかまたは微量であり、健康影響上特に問題はないと考えられた。

E. 参考文献

- 1) 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 (ISBN 4-314-10110-5)、p. 1164-1171 (1995)
- 2) WHO, IPCS, Diphenylmethane diisocyanate (MDI), Concise International Chemical Assessment Document No.27 (2000)
- 3) WHO IPCS, Toluene Diisocyanates, Environmental Health Criteria 75 (1987)
- 4) Lawson, G., et al, Contaminant migration from food packaging laminates used for heat and eat meals, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 483-489 (1996)
- 5) Lawson, G., et al, MALDI-MS and colorimetric analysis of diisocyanate and polyol migrants from model polyurethane adhesives used in food packaging, *The Analyst*, 125, 115-118 (2000)
- 6) Ellendt, K., et al, Analysis of laminates – determination of isocyanate residues and primary aromatic amine migration, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 99, 131-136 (2003)
- 7) Kolado, W., et al, The examination of migration of primary aromatic amines from laminated plastic food packaging materials into food simulants by spectrophotometric method, *Acta Alimentaria*, 38, 45-54 (2009)
- 8) 河村葉子ら、平成 19 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、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、p. 71-86 (2008)
- 9) 河村葉子ら、平成 21 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、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、p. 67-84 (2010)
- 10) Commission Directive 2002/72/EC, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (2002)
- 11) Commission Directive 2007/19/EC, amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (2007)

F. 健康危害情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Ohno, H. and Kawamura, Y.: Analysis of Acrylonitrile, 1,3-Butadiene, and Related Compounds in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymers for Kitchen Utensils and Children's Toys by Headspace Gas Chromatography/Mass spectrometry, J. AOAC International, **93**, 1965-1971 (2010)
- 2) 尾崎麻子, 大嶋智子, 大垣寿美子, 河村葉子: ポリ乳酸製器具・容器包装の含有物質の検討および溶出液の変異原性, 食品衛生学雑誌, **51**, 220-227 (2010)
- 3) 六鹿元雄, 山口未来, 大野浩之, 河村葉子: ナイロン製品からのモノマーおよび芳香族第一級アミン類の溶出, 食品衛生学雑誌, **51**, 228-236 (2010)
- 4) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 4種擬似溶媒による合成樹脂製食品用器具の蒸発残

留物量の検討, 食品衛生学雑誌, **52**, 66-70 (2011)

2. 学会発表

- 1) 六鹿元雄, 山口未来, 平原嘉親, 河村葉子: ポリウレタン製品中のアミン類の分析, 日本食品化学学会第16回学術大会(2010.6)
- 2) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 4種擬似溶媒による食品用器具の蒸発残留物量の検討, 日本食品化学学会第16回学術大会(2010.6)
- 3) 金子令子, 羽石奈穂子, 小林真理, 中里光男, 河村葉子: 塩素系ゴム材質中の2-メルカプトイミダゾリン分析法の検討, 第47回全国衛生化学技術協議会年会(2010.11)
- 4) 六鹿元雄: 食品用器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質の分析法の開発, 170回ゴム技術シンポジウム(2011.2)

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

研究成果の刊行に関する一覧表

雑 誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Ohno, H., Kawamura, Y.	Residual analysis of acrylonitrile, 1,3-butadiene and related compounds in acrylonitrile butadiene styrene copolymers for kitchen utensils and children's toys by headspace gas chromatography/mass spectrometry	J. AOAC International	93	1965-1971	2010
尾崎麻子, 大嶋智子 大垣寿美子, 河村葉子	ポリ乳酸製器具・容器包装の規格試験及びその他溶出物質の検討	食品衛生学雑誌	51	220-227	2010
六鹿元雄, 山口未来, 大野浩之, 河村葉子	ナイロン製品からのモノマー及び芳香族第一級アミン類の溶出	食品衛生学雑誌	51	228-236	2010
大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子	4種擬似溶媒による合成樹脂製食品用器具の蒸発残留物量の検討	食品衛生学雑誌	52	66-70	2011

