

## <その4> ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析

研究協力者 尾崎麻子、岸 映里 大阪市立環境科学研究所

### A. 研究目的

性質の異なる2種類以上のプラスチックや紙、アルミ箔を貼り合わせ、短所を補い長所を高めたラミネートフィルムは、食品用の容器包装材として多く使用されている。各層を貼り合わせる手法としては、接着剤を有機溶剤などで希釈してフィルムに塗布するドライラミネート法、フィルムの片面に溶融したポリエチレン(PE)をコーティングしたり、フィルム間に溶融したPEを流し込む押し出しラミネート法、PEやポリプロピレン(PP)などヒートシール性のあるフィルム同士に熱をかけて圧着するサーマルラミネート法などがある<sup>1)</sup>。このうち、ドライラミネート法は他の方法に比べて接着強度が非常に強く、耐熱性、耐水性、耐油性に優れ、あらゆる材質のフィルムの貼り合わせが可能であることから、主流の方法の一つとなっている<sup>2)</sup>。その有機溶剤として、アルコール類、ケトン類、酢酸エステル類など様々な有機溶剤が使用される<sup>2)</sup>。有機溶剤は、接着剤をフィルムに塗布したのちに乾燥除去されるが、除ききれなかった場合は最終製品に残留する可能性がある。しかしながら、これまでラミネートフィルムに残留する有機溶剤について報告した例は非常に少ない。Eicemanら<sup>3)</sup>の調査では、食品用ラミネートフィルムからメタノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロパノール、2-(2-ヒドロキシプロキシ)-1-プロパノール、酢酸プロピル、2-メチル-2-プロパノール、*tert*-ブタノールが検出されたと報告しているが、定性試験のみで定量結果が示されていない。一方、国内で流通する製品について調査した報告はみられない。

また、分析法については、オレイン酸を溶媒として用いたヘッドスペース ガスクロマトグラフィー(GC)法が衛生試験法・注解2015<sup>4)</sup>に掲載されているが、ヘッドスペースの加熱条件や溶媒の設定根拠、定量下限値や検量線範囲といった詳細情報は示されていない。

そこで本研究では、ラミネートフィルム製の容器包装に残留する可能性がある30種類の有機溶剤について一斉分析法を確立した。さらに、確立した一斉分析法を用いて、市販されているラミネートフィルム製の食品包装袋42試料について残留有機溶剤を定量したので報告する。

### B. 研究方法

#### 1. 試料

市販のラミネートフィルム製の食品包装袋42試料(合成樹脂製品35試料、合成樹脂・アルミニウム製品4試料、合成樹脂・紙製品3試料)。このうち、合成樹脂製品2試料には表面に印刷が施されており、残りの試料には印刷面はなかった。

#### 2. 試薬および標準溶液

*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、ヘプタン：高速液体クロマトグラフ用、和光純薬工業(株)製

メタノール、エタノール、アセトン、ヘキサン、シクロヘキサン、酢酸エチル：残留農薬試験・PCB試験用、関東化学(株)製

2-プロパノール：高速液体クロマトグラフ用、ナカライテスク(株)製

酢酸メチル：GC用標準物質、東京化成工

業(株)製

1-プロパノール、2-ブタノール、2-ブタノン (MEK)、2-メチル-1-プロパノール、酢酸イソプロピル、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、酢酸プロピル、4-メチル-2-ペンタノン (MIBK)、トルエン、酢酸ブチル、2-メトキシエチル酢酸、2-エトキシエチル酢酸、シクロヘキサノン、3-メチル-3-メトキシブタノール：東京化成工業(株)製

テトラヒドロフラン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン：特級、和光純薬工業(株)製

ベンゼン：インフィニティピュア、和光純薬工業(株)製

酢酸イソブチル：特級、関東化学(株)製

フルオロベンゼン (FB)、トルエン- $d_8$ ：大気汚染物質測定用、和光純薬工業(株)製

酢酸エチル- $d_8$ ：CDN Isotopes 製

内標準溶液：10 mL 容の各メスフラスコに約 9 mL の DMF を入れたのち、FB、酢酸エチル- $d_8$  またはトルエン- $d_8$  をそれぞれ 100 mg 加え混和したのち DMF で 10 mL とし、各内標準原液とした (濃度各 10,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。この液を DMF で混合・希釈し、10 および 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  溶液を調製した。

標準原液：10 mL 容の各メスフラスコに約 9 mL の DMF を入れたのち、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチル酢酸、2-エトキシエチル酢酸、3-メチル-3-メトキシブタノール、シクロヘキサノン、アセトン、酢酸メチル、ヘキサノン、MEK、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、酢酸イソプロピル、ヘプタン、ベンゼン、酢酸プロピル、MIBK、イソブチル酢酸、トルエン、酢酸ブチルまたは *o*-キシレンをそれぞれ 100 mg 加え混和したのち

DMF を加え 10 mL とし、各標準原液とした (濃度各 10,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。また、*m*-および *p*-キシレンはそれぞれ 50 mg ずつとり混合したのち、DMF を加え 10 mL とし、標準原液とした (*m*-および *p*-キシレン合わせて濃度 10,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。

標準溶液 A：表 1 の A に示した 12 化合物について、各標準原液を 1.0 mL ずつとり混合したのち、200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の内標準溶液を 1.0 mL 加えて DMF で 20 mL とした (各標準物質 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  および内標準物質 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。さらにこの液を 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  内標準溶液で希釈し、0.1 ~ 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (内標準 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  を含有) の標準溶液を調製した。

標準溶液 B：表 1 の B に示した 18 化合物について、各標準原液を 1.0 mL ずつとり混合したのち、200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の内標準溶液を 1.0 mL 加えて DMF で 20 mL とした (各標準物質 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  および内標準物質 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。さらにこの液を 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  内標準溶液で希釈し、各標準物質 0.01 ~ 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (内標準 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  を含有) の標準溶液を調製した。

### 3. 器具および装置

ヘッドスペースサンプラー (HS)：7694、Agilent Technologies 社製

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)：GC 6890、MS 5973、Agilent Technologies 社製

ヘッドスペース用バイアル：容量 20 mL のアルミキャップ式バイアル、Agilent Technologies 社製

バイアル用セプタム：PTFE/シリコーンラバーセプタム、Agilent Technologies 社製

### 4. HS-GC/MS 測定条件

特に記載している場合を除き、以下の条件で測定した。

表1 測定対象化合物

グループ	化合物	モニターイオン ( <i>m/z</i> )		定量下限値 ( $\mu\text{g/g}$ )	検量線範囲 ( $\mu\text{g/mL}$ )		
		定量 イオン	定性 イオン				
A	methanol	31	32	5.0	0.5	-	100
	ethanol	45	46	1.0	0.1	-	100
	2-propanol	45	59	1.0	0.1	-	100
	1-propanol	59	60	5.0	0.5	-	100
	2-butanol	45	59	5.0	0.5	-	100
	2-methyl-1-propanol	43	74	5.0	0.5	-	100
	1-butanol	56	41	5.0	0.5	-	100
	1-methoxy-2-propanol	45	47	5.0	0.5	-	100
	2-methoxyethyl acetate	43	58	5.0	0.5	-	100
	2-ethoxyethyl acetate	43	59	5.0	0.5	-	100
	3-methyl-3-methoxybutanol	73	103	50	5.0	-	100
	cyclohexanone	55	98	5.0	0.5	-	100
	B	acetone	43	58	0.5	0.05	-
methyl acetate		43	74	0.5	0.05	-	10
hexane		57	86	0.5	0.05	-	10
2-butanone (MEK)		43	72	0.5	0.05	-	10
ethyl acetate		43	61	1.0	0.1	-	10
tetrahydrofuran		42	72	0.5	0.05	-	10
cyclohexane		84	56	0.5	0.05	-	10
isopropyl acetate		61	43	1.0	0.1	-	10
heptane		71	100	0.5	0.05	-	10
benzene		78	77	0.5	0.05	-	10
propyl acetate		43	61	0.5	0.05	-	10
4-methyl-2-pentanone (MIBK)		43	58	0.5	0.05	-	10
isobutyl acetate		43	56	1.0	0.1	-	10
toluene		91	92	0.1	0.01	-	10
butyl acetate		43	56	1.0	0.1	-	10
<i>m, p</i> -xylene	91	106	0.5	0.05	-	10	
<i>o</i> -xylene	91	106	0.5	0.05	-	10	
internal standard	fluorobenzene	96	70	-	-	-	-
	ethyl acetate- <i>d</i> <sub>8</sub>	46	66	-	-	-	-
	toluene- <i>d</i> <sub>8</sub>	98	100	-	-	-	-

1) ヘッドスペースサンプラー

オープン温度：80、サンプルループ温度：150、トランスファーライン温度：180、加熱時間：30 min、注入時間：0.5 min、ヘッドスペース導入量：1 mL

2) GC/MS

GC カラム：VOCOL (内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1.5  $\mu\text{m}$ 、Sigma-Aldrich 社製)、カラム温度：35 (4 min)-4 /min-260、注入口温度：200、トランスファーライン温度：250、イオン源温度：250、四重極温度：

180、キャリアーガス：He、1.4 mL/min (定流量モード)、スプリット比：1：20、イオン化電圧：70 eV (EI モード)、測定モード：SIM、モニターイオン：表 1 を参照

5. 検量線の作成

各濃度の標準溶液 1.0 mL をヘッドスペース用バイアルに入れてただちに密封した後、HS-GC/MS 分析を行い、得られた定量用イオンのピーク面積を用いて絶対検量線法および内標準法により検量線を作成したものを標準

表2 ラミネートフィルム試料一覧および検出された化合物

No	材質*	化合物*** (µg/g)					耐熱性に関する記載	耐冷性に関する記載	販売元	製造国
		2-propanol	ethyl acetate	heptane	propyl acetate	toluene				
1	PET12/AL7/PE80	ND	ND	ND	ND	ND				
2	NY15/PE80	ND	ND	ND	ND	ND	85 30分	-40		
3	PP30/PP50	ND	ND	ND	ND	ND				日本製
4	KPP20/PE15/PP40	ND	ND	ND	ND	ND				
5	PET12/PE20/PP40	ND	ND	ND	ND	ND				
6	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	水:85、サラダ油:70			
7	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	水:90、サラダ油:90			日本製
8	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	水:100、サラダ油:100			
9	KNY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	水:65、サラダ油:70			
10	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	95 30分	-40		タイ製
11	NY18 / PE67	ND	ND	ND	ND	ND	95 30分	-40		中国
12	NY15 / PE70	ND	ND	ND	ND	ND	95 30分	-40		
13	NY/NY/PE/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	100 30分	-40		日本製
14	NY/EVOH/NY/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	100 30分	-40		
15	NY15/PE20/PE40	ND	ND	ND	ND	ND				
16	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	100 30分			
17	KPP20/PP40	ND	ND	ND	ND	0.20 (0.006)				
18	PET12/AL9/NY15/PP60	ND	3.4 (0.21)	ND	ND	0.10 (0.006)	130 30分			
19	KNY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	90 30分	-40		
20	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	85 30分	-40		
21	NY15/PE50	ND	ND	ND	ND	ND	95 30分			
22	PP20/PE40	ND	ND	ND	ND	ND				
23	KPP20/PE40	ND	ND	ND	ND	ND				
24	PET12/PP40	ND	ND	ND	ND	ND				
25	レーヨン紙18/PE15/KPP20/PE15/PE20	ND	ND	ND	ND	ND				
26	レーヨン紙18/PE15	ND	ND	ND	ND	ND				
27	NY15/PE15/PE30	ND	ND	ND	ND	ND				
28	NY15/PE15/PE40	ND	ND	ND	ND	ND	95 30分	-30		
29	NY15/PE15/PE40	ND	ND	ND	ND	ND	ボイル殺菌不可	-30		
30	NY15/PE15/PE40	ND	ND	ND	ND	ND	95 30分			
31	**	ND	ND	ND	ND	ND				
32	PET12/AL9/NY15/PP60	ND	2.6 (0.16)	ND	ND	ND	130 30分			
33	PP40/PP30	ND	ND	ND	ND	ND	加熱殺菌不可			
34	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	95 30分	-40		
35	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	105 30分	-40		
36	PET12/PE20/PET12/PE25/PE40	2.5 (0.14)	1.9 (0.11)	14 (0.81)	0.70 (0.040)	ND				
37	PET12/PE15/PP50	ND	ND	ND	ND	ND				
38	PET12/PE15/NY15/PE15/PE50	ND	ND	7.3 (0.42)	ND	ND				
39	PET12/PE15/PE50	ND	ND	ND	ND	ND				
40	和紙9g/PE15/PET12/PE15/PE50	ND	ND	ND	ND	ND				
41	PET12/PE15/AL6.5/PE15/NY15/PE15/PE40	ND	ND	3.9 (0.26)	ND	ND				
42	NY15/PE60	ND	ND	ND	ND	ND	95 30分	-40		

\*:記載なし、ND:定量下限値未満

AL:アルミニウム、PE:ポリエチレン、PP:ポリプロピレン、PET:ポリエチレンテレフタレート、NY:ナイロン、EVOH:エチレンビニルアルコール共重合樹脂、K:ポリ塩化ビニリデンコート

\*材質の後の数字はフィルムの厚さ(µm)(単位の記載があるものは除く)、\*\*合成樹脂のみから成る

\*\*\*検出された化合物は括弧内に1 m<sup>2</sup>あたりの測定値(mg)を示した。また、ここに示した化合物以外は検出されなかった。内標準物質はFBを用いた。

ND: 2-propanol, ethyl acetate < 1 µg/g; heptane, propyl acetate < 0.5 µg/g; toluene < 0.1 µg/g

検量線とした。マトリックス検量線は、約 1 mm × 5 mm に細切した試料 0.1 g をヘッドスペース用バイアルにはかりとり、各濃度の標準溶液 1.0 mL をヘッドスペース用バイアルに入れてただちに密封した後、HS-GC/MS 分析を行い、絶対検量線法および内標準法により作成した。いずれの検量線においても、内標準法では全ての化合物について FB を内標準物質として用いた。さらに、酢酸エチルとトルエンについてはそれぞれの安定同位体（サロゲート物質）を内標準物質として用いた検量線も作成した。

## 6. 試料の調製と測定

約 1 mm × 5 mm に細切した試料 0.1 g をヘッドスペース用バイアルにはかりとり、10 µg/mL 内標準溶液 1.0 mL を加えてただちに密栓した。このバイアルを室温で一晩放置した後、HS-GC/MS 分析を行った。

## C. 研究結果および考察

### 1. 測定対象化合物の選定

衛生試験法・注解の有機溶剤試験法<sup>4)</sup>では 20 化合物を対象としている。また、ドライラミネート法では、アルコール類、アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチルや酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、その他にトルエンやヘキサンなどの有機溶剤が使用される<sup>2)</sup>。そこで、衛生試験法・注解の有機溶剤試験法<sup>4)</sup>で対象となっている 20 化合物に、使用される可能性のあるアルコール類、酢酸エステル類、ヘキサンなど 10 化合物を加え、合計 30 化合物を測定対象とした。

### 2. 試料溶液調製法の検討

ヘッドスペース法は、バイアルを密封した状態で一定条件に保ち、測定物質が液相と気

相において平衡状態を保った状態で気相を GC に注入し、試験溶液中の測定物質を分析する方法である。したがって、試料が溶解した状態であることが望ましいが、今回試料としたラミネートフィルムには表 2 に示したように、PE、PP、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン（NY）、エチレンビニルアルコール共重合樹脂（EVOH）、ポリ塩化ビニリデンコート（K）、紙およびアルミニウム（AL）が使用されており、これら全ての材質を溶解することのでき、HS-GC/MS に使用可能な適切な溶媒はなかった。そこで今回は、接着剤部分を溶解することにより残留する有機溶剤を分析することとした。試料の製造に使用された接着剤の種類については記載されていなかったため、ラミネートフィルムの接着剤として汎用されているポリウレタン、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂を溶解可能であり、沸点が 153 と比較的高くヘッドスペース用の溶媒として適当な DMF を用いて検討した。様々な材質からなる 8 試料についてそれぞれ約 1 mm 幅に細切し、DMF に室温で一晩放置した結果、表 3 に示すように 6 試料ではラミネートフィルムの接着剤部分は溶解し、全て層ごとに分離した。分離しなかった No.6 と No.34 はいずれも NY と PE のラミネートフィルムであり、熱圧着されているものと推測された。よって、ヘッドスペースバイアルに試料と DMF を加えて室温で一晩放置した後、HS-GC/MS 分析を行うことにした。

表3 DMFに常温で一晩放置した後の各層の分離

No	材質	各層の分離
1	PET/AL/PE	
6	NY/PE	×
18	PET/AL/NY/PP	
23	KPP/PE	
24	PET/PP	
26	レーヨン紙/PE	
33	PP/PP	
34	NY/PE	×

### 3 . HS-GC/MS による測定

分析用カラムとして、VOCOL (内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜圧 1.5  $\mu$ m) および ENV-624MS (内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜圧 1.4  $\mu$ m、関東化学(株)製)を用いて対象化合物のマスクロマトグラムを比較したところ、膜厚がより厚い VOCOL カラムにおいてピーク分離がより良好であったため、本カラムを用いることにした (図 1)。

30 種類すべての対象化合物が分離可能な条件を検討したが、1-ブタノールとヘプタンは保持時間が近く、昇温条件を変更しても分離することができなかつた。さらに、1-ブタノールのモニターイオンをヘプタンが小さい

ながらも有していたことからこれらの分別定量は困難であった。また、30 種類の化合物はそれぞれ感度が異なっていた。そのため、比較的感度の低い A グループ (1-ブタノールを含む) および感度の高い B グループ (ヘプタンを含む) に分類し、それぞれ調製した標準溶液を用いて検量線を作成することにした。なお、試料から 1-ブタノールおよびヘプタンが検出された場合は、SCAN モードで測定を行い、マススペクトルを確認することにより同定は可能と考えられた。また、*m*-および *p*-キシレンはピークが分離せず、感度もほぼ同じであったため、合算して定量することにした。

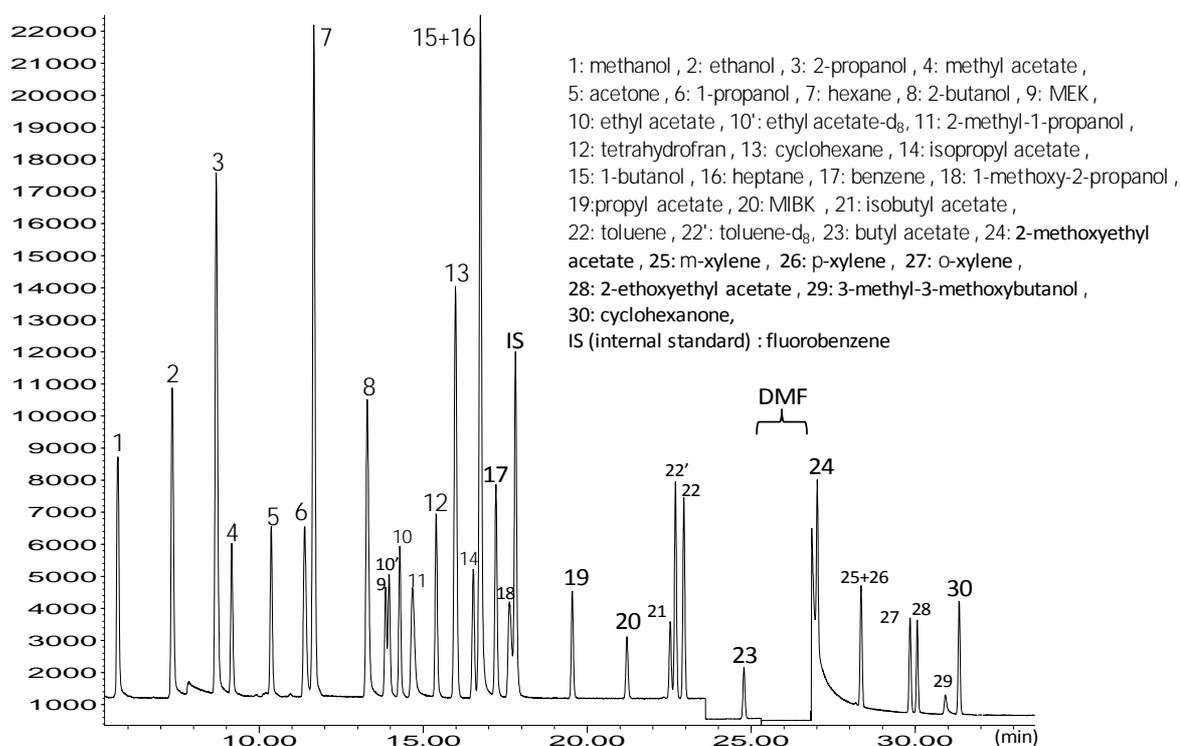


図1 標準溶液のトータルイオンクロマトグラム

ヘッドスペースサンプラーオープン温度:80、サンプルループ温度:150、トランスファーライン温度:180、加熱時間:30 min、  
注入時間:0.5 min、ヘッドスペース導入量:1 mL  
GCカラム:VOCOL(内径0.25 mm、長さ60 m、膜圧1.5  $\mu$ m)、カラム温度:35 (4 min) -4 /min-260、注入口温度:200、  
トランスファーライン温度:250、イオン源温度:250、四重極温度:180、キャリアーガス:He、1.4 mL/min(定流量モード)、  
スプリット比:1:20、イオン化電圧:70 eV(EIモード)、測定モード:SIM  
Aグループの化合物:50  $\mu$ g/mL、Bグループ:5  $\mu$ g/mL(グループの詳細は表1に示した)

表4 30化合物の各加熱温度におけるピーク面積値の相対標準偏差 (RSD) の最小値および最大値 (%)

	60		80		100	
	内標準 補正なし	内標準 補正あり	内標準 補正なし	内標準 補正あり	内標準 補正なし	内標準 補正あり
最小値	2.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
最大値	9.9	9.5	4.0	3.5	2.0	3.0

n=3

内標準物質: FBおよびサロゲート物質

#### 4. HS 法の検討

バイアルの加熱温度および加熱時間を検討した。まず、標準溶液 A (50 µg/mL) または標準溶液 B (5 µg/mL) をそれぞれ添加したバイアルを用い、60、80、100 で30分間加熱した場合のピーク面積値を比較した。図2に10化合物およびFBの面積値を、表4に30化合物のピーク面積値の相対標準偏差 (RSD, %) のうち最小値および最大値を示した。いずれの化合物も温度の上昇に伴ってピーク面積値が増加し、RSDは温度が高いほど小さくなった。内標準補正の有無による差は見られなかった。今回はヘッドスペースサンプラーを用いて気相をGC/MSに導入したが、手動注入の場合では加熱温度が高いとシリンジの扱いが難しくなり、注入時の誤差などにより正確に注入することが困難であると推測されることから、加熱温度はRSDが4.0%以下を示した80とした。

80で3~90分間加熱した際の10化合物およびFBのピーク面積値を図3に示した。シクロヘキサンやヘプタンなど加熱7分後に既に平衡に達した化合物も見られたが、いずれの化合物も加熱30分後には平衡に達していたことより、加熱時間は30分間とした。

#### 5. 検量線の作成

絶対検量線法および内標準法で検量線を作成した。内標準法で用いる内標準物質は気液

平衡下で測定化合物と同様の挙動を示すこと、すなわち、化学構造が似た化合物であることが望ましい。しかし、今回測定対象とした30化合物は化学構造や物理化学的性質が様々である。そこで、GC/MS分析において保持時間が測定対象化合物の中間程度であり、定量の妨害にならないFBを内標準物質として用いることにした。さらに、酢酸エチルおよびトルエンについては気液平衡下で同じ挙動を示すそれぞれのサロゲート物質を用いた補正も行い、検量線の作成、添加回収試験および試料の測定を行い、FBを用いた内標準法による結果と比較した。

それぞれの化合物の定量下限値および検量線範囲を表1に示した。相関係数は絶対検量線法では0.996以上、FBを用いた内標準法では0.997以上、サロゲート物質を用いた内標準法では0.999以上であり、いずれにおいても良好な直線性を示した。絶対検量線においても良好な結果であったが、GC/MSは注入口や検出器の汚れなどにより感度の変動しやすく、また、手動注入した場合は注入量の誤差の補正に内標準補正が有効であることから、以後は内標準法を用いて検討を行った。

#### 6. マトリックスによる影響の確認

HS法はマトリックスの影響を受けやすいため、標準溶液と試料溶液のマトリックスを同一にすることが望ましい。しかしながら、

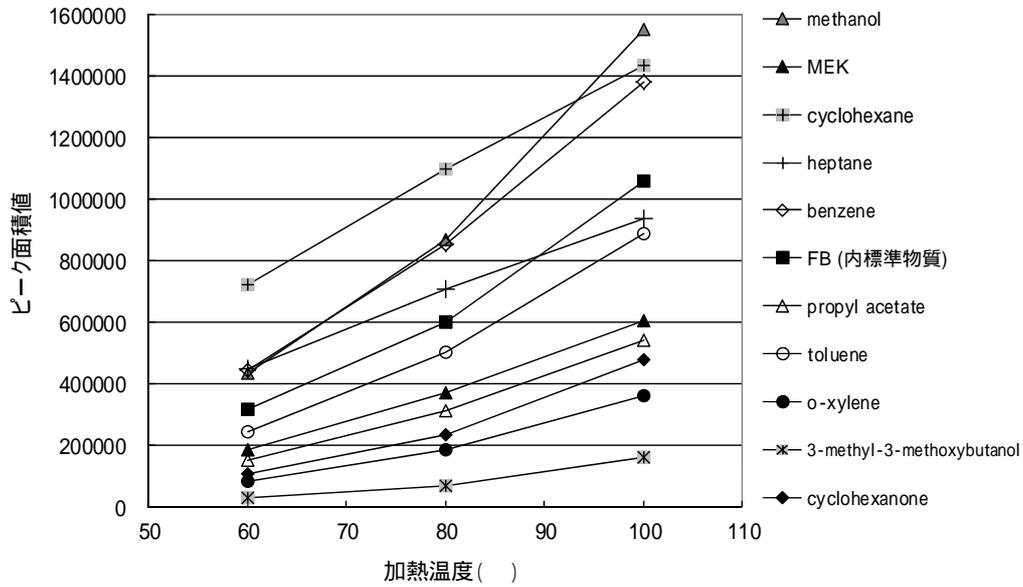


図2 バイアル加熱温度による各化合物のピーク面積値

標準溶液を60、80、100で30分間加熱した際のピーク面積値の変動を検討した。  
 測定した30化合物のうち、10化合物及び内標準物質について示した。  
 Aグループの化合物: 50 µg/mL, Bグループ: 5 µg/mL (グループの詳細は表1に示した)

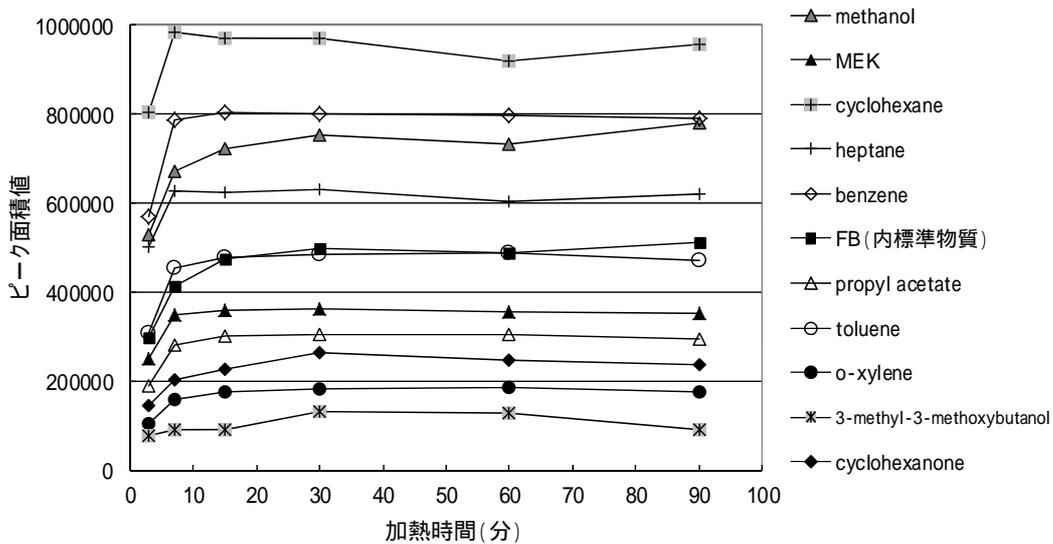


図3 バイアル加熱時間による各化合物のピーク面積値

標準溶液を80で3~90分間加熱した際のピーク面積値の変動を検討した。  
 測定した30化合物のうち、10化合物及び内標準物質について示した。  
 Aグループの化合物: 50 µg/mL, Bグループ: 5 µg/mL (グループの詳細は表1に示した)

ラミネートフィルムは様々な材質から構成されており、フィルムの厚さなども製品ごとに異なる。1 試料ごとにマトリックス検量線を用いて定量すると大幅に時間を要することから、材質が異なる 5 つのラミネートフィルム (No.1 : PET/AL/PE、No.6 : NY/PE、No.19 : KNY/PE、No.26:レーヨン紙/PE、No.33:PP/PP) を用いてマトリックス検量線を作成し、標準検量線と比較した。図 4 に例として 6 化合物について示した。2-プロパノール、酢酸エチル、トルエンなどの約半数の化合物においては、標準検量線とマトリックス検量線は良く一致した。酢酸エチルおよびトルエンにおいてはサロゲート物質を用いた場合も同様であった。ヘプタンや 1-メトキシ-2-プロパノールなど残り約半数の化合物では、標準検量線とマトリックス検量線の傾きが若干異なっていたが、3-メチル-3-メトキシブタノールを除いてマトリックスによる大きな影響は受けないことを確認した。

3-メチル-3-メトキシブタノールは標準検量線とマトリックス検量線の傾きに大きな差が見られた。3-メチル-3-メトキシブタノールについては、図 4 に示した検量線では No.33 のマトリックス検量線の傾きが最も小さかったのに対して、別日に同じ実験を繰り返し行ったところ、No.33 の傾きが最も高くなり再現性が得られなかった。しかし、一回目の結果と同様に標準検量線とマトリックス検量線には大きな傾きの差が見られた。以上より、3-メチル-3-メトキシブタノールは試料の材質の種類によって影響を受けるのではなく、試料 (固相) が入ることにより定量結果がばらつく可能性が示唆された。その他の化合物ではマトリックスによる大きな影響がなかったことから、迅速な定量を行うことを目的として標準検量線を用いることにした。

## 7 . 添加回収試験

マトリックス検量線を検討した同じ 5 試料を用いて添加回収試験を行った (表 5)。添加量は検量線の最低濃度の約 10 倍とした。すなわち、グループ A の化合物は材質中 50  $\mu\text{g/g}$  (3-メチル-3-メトキシブタノールのみ 500  $\mu\text{g/g}$ )、グループ B は材質中 10  $\mu\text{g/g}$  となるよう添加した。その結果、3-メチル-3-メトキシブタノールを除き、回収率は 93.0 ~ 103.2%、RSD は 0.0 ~ 8.5% と非常に良好であった。酢酸エチルおよびトルエンにおいてサロゲート物質を用いた場合も同様に良好であった。一方、3-メチル-3-メトキシブタノールでは、回収率が 74.8 ~ 120.4%、RSD が 5.6 ~ 22.6% と他の化合物よりもばらつきが大きかった。これは **6 . マトリックスによる影響の確認** で検討したマトリックス検量線と同様の傾向であり、本化合物が試料による影響を受けやすいことが示された。

## 8 . 試料中の残留量

本法によりラミネートフィルム製品 42 試料の残留量を測定した (表 2)。その結果、2-プロパノールが 1 試料に 2.5  $\mu\text{g/g}$ 、酢酸エチルが 3 試料に 1.9 ~ 3.4  $\mu\text{g/g}$  (サロゲート物質による定量値 : 2.0 ~ 3.4  $\mu\text{g/g}$ )、ヘプタンが 3 試料に 3.9 ~ 14  $\mu\text{g/g}$ 、酢酸プロピルが 1 試料に 0.70  $\mu\text{g/g}$ 、トルエンが 2 試料に 0.10 および 0.20  $\mu\text{g/g}$  (サロゲート物質による定量値 : ともに 0.10  $\mu\text{g/g}$ ) 残留していた。その他の化合物は検出されなかった。表 2 には表面積あたりの測定値も併記した。FB およびサロゲート物質による酢酸エチルおよびトルエンの定量値はよく一致しており、サロゲート物質を用いなくても FB を用いることで良好に定量できることが確認された。

ラミネートフィルムの材質の違いによる有機溶剤の検出傾向の違いは見られなかった

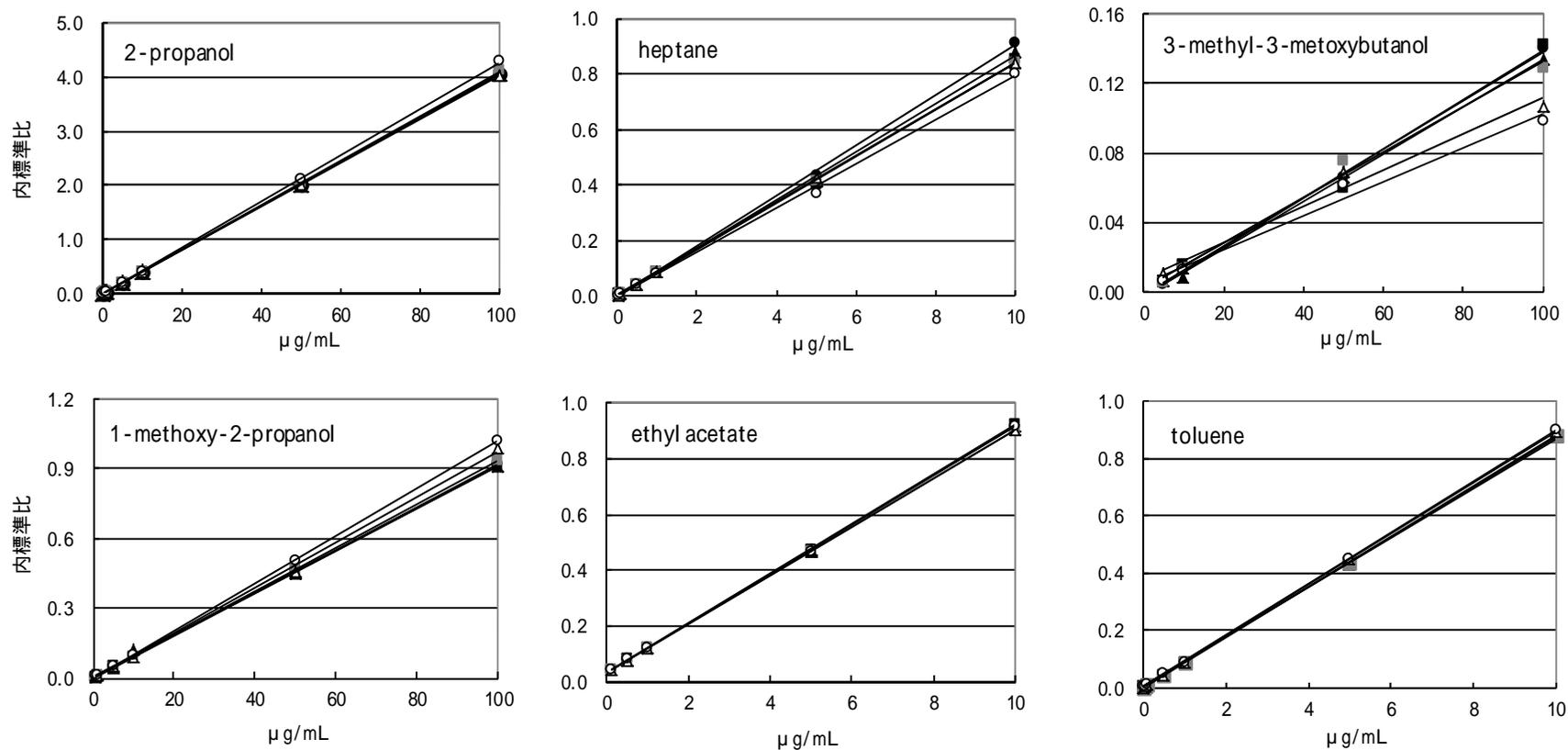


図4 標準検量線とマトリクス検量線の比較

標準検量線、マトリクス検量線 (No.1:PET/AL/PE)、マトリクス検量線 (No.6:NY/PE)、

■ マトリクス検量線 (No.19:KNY/PE)、マトリクス検量線 (No.26:レーヨン紙/PE)、マトリクス検量線 (No.33:PP/PP)

材質が異なる5つのラミネートフィルム各0.1 gに各濃度段階の標準溶液を1.0 mL加えてマトリクス検量線を調製し、標準検量線と比較した。測定した30化合物のうち、6化合物について示した(内標準物質:FB)。

表5 添加回収試験結果

グループ	化合物	No.1 (PET/AL/PE)		No.6 (NY/PE)		No.19 (KNY/PE)		No.26 (レーヨン紙/PE)		No.33 (PP/PP)	
		平均回収率 (%)	RSD (%)	平均回収率 (%)	RSD (%)	平均回収率 (%)	RSD (%)	平均回収率 (%)	RSD (%)	平均回収率 (%)	RSD (%)
A	methanol	100.8	0.9	101.3	0.7	102.2	0.3	97.3	0.7	102.9	1.0
	ethanol	99.3	0.6	99.5	0.7	100.6	0.9	98.2	0.3	101.3	1.2
	2-propanol	101.0	0.7	101.1	0.6	102.0	0.8	99.7	0.2	101.8	0.2
	1-propanol	100.9	0.8	101.1	2.2	103.2	0.2	99.0	1.0	101.3	0.2
	2-butanol	102.6	0.4	103.7	1.7	102.8	0.7	102.1	0.8	102.5	0.4
	2-methyl-1-propanol	99.0	2.8	102.1	4.4	102.8	1.3	100.1	2.6	102.3	1.3
	1-butanol	100.1	1.5	104.4	5.7	100.4	1.1	101.7	1.4	101.0	0.8
	1-methoxy-2-propanol	100.6	0.4	102.6	4.1	101.1	1.5	100.4	1.3	100.4	1.4
	2-methoxyethyl acetate	97.5	5.5	101.0	8.5	98.0	4.9	97.6	1.0	96.6	2.4
	2-ethoxyethyl acetate	100.9	3.0	101.1	7.3	101.4	1.3	98.0	4.4	98.9	3.1
	3-methyl-3-methoxybutanol	120.4	13.1	93.8	10.5	116.6	5.6	84.1	22.6	74.8	6.2
	cyclohexanone	99.9	2.7	99.3	6.4	97.8	1.7	98.2	2.0	98.4	0.3
	B	acetone	101.0	0.0	100.0	1.0	100.0	1.0	98.7	0.6	101.3
methyl acetate		99.3	0.6	101.6	2.0	100.0	1.0	98.7	0.6	100.7	1.5
hexane		103.0	2.5	96.5	1.8	96.5	0.9	98.5	0.0	96.5	1.8
MEK		101.6	0.5	101.3	0.5	100.3	0.5	100.0	0.9	101.9	0.9
ethyl acetate		101.2	1.4	100.3	1.4	100.6	0.5	98.8	0.5	101.2	0.5
ethyl acetate (サロゲート補正)		101.4	0.5	100.3	0.5	100.6	0.5	99.7	0.5	100.3	0.5
tetrahydrofran		99.0	1.0	98.4	1.5	99.0	0.0	98.0	1.0	99.0	1.0
cyclohexane		95.4	0.0	93.5	0.7	93.5	0.7	96.2	0.7	93.9	1.4
isopropyl acetate		100.3	1.9	100.6	0.5	100.0	1.9	100.0	0.9	100.0	0.9
heptane		96.3	0.7	93.0	1.4	93.4	1.2	97.4	0.7	93.0	1.8
benzene		100.0	0.0	99.4	0.6	101.0	0.9	101.0	0.0	101.0	0.9
propyl acetate		101.9	0.0	101.3	0.5	102.5	1.1	102.5	0.5	102.8	0.0
MIBK		101.2	1.4	102.8	1.6	99.7	1.1	99.7	1.1	99.1	2.5
isobutyl acetate		101.9	0.9	101.6	0.5	101.2	0.5	101.6	0.5	100.3	1.4
toluene		101.0	0.9	100.3	1.1	100.0	1.9	100.0	0.0	98.7	1.1
toluene (サロゲート補正)		101.0	1.0	100.7	1.5	101.3	1.5	101.0	0.0	100.3	0.6
butyl acetate		101.9	0.9	101.9	0.9	99.7	2.1	98.5	0.5	99.7	1.4
<i>m, p</i> -xylene	99.7	0.5	100.0	2.4	96.3	1.0	96.6	0.5	95.4	1.0	
<i>o</i> -xylene	100.0	0.9	102.5	2.6	96.6	2.0	95.4	0.0	93.5	1.7	

n=3

内標準物質: FB(サロゲート補正の記載があるものは除く)

添加量: Aグループ 50 µg/g(3-methyl-3-methoxybutanolは500 µg/g); Bグループ 10 µg/g

が、ヘプタンが検出された3試料は同じ販売元のものであり、トルエンが検出された2試料も同じ販売元のものであったことから、同じ溶剤が使用されたと推測された。一方、酢酸エチルが検出された3試料はいずれも別の販売元であった。

有機溶剤は接着剤だけでなく、印刷インキの使用によっても試料中に残留する可能性がある。そのため、白、青および黒の印刷が表面にあった2試料(No.21および31)について印刷部分とそれ以外に分けて測定したが、いずれにおいても測定対象化合物は検出されなかった。

食品衛生法において器具・容器包装の残留溶剤に関する規格はない。一方、医薬品については厚生省より「医薬品中の残留溶媒ガイドライン」<sup>5)</sup>が出されており、医薬品中に残留する溶媒の一日あたりに摂取が許容される最大量(permitted daily exposure:PDE)が示されている。今回、試料から検出されたトルエン、酢酸エチル、ヘプタン、2-プロパノールおよび酢酸プロピルのPDEはトルエンが8.9 mg/day、その他の物質が50 mg/dayであった。トルエンが検出された試料について最大摂取量(ワーストケース)を求めた。すなわち、一日に摂取する食品全て(2 kg)がトルエンを0.006 mg/m<sup>2</sup>含有するラミネートフィルム(試料No.16および17)に包装され、材質中のトルエンが全量食品へ溶出すると仮定した。食品1 kgが600 cm<sup>2</sup>のフィルムに接触する<sup>6)</sup>として計算すると、トルエンの最大摂取量は $0.006 \times 600 \times 2/10,000=0.00072$  mgであり、PDEの1/12,000と低い値であった。同様に、酢酸エチル、ヘプタン、2-プロパノールおよび酢酸プロピルを含有していた試料No.36(残留溶剤の合計値:1.1 mg/cm<sup>2</sup>)についても算出した。その結果、

一日の最大摂取量は4種類の溶剤の合計値で0.13 mgとなり、PDEの1/380と低い値であった。この摂取量はラミネートフィルムに含有されるすべての残留溶剤が食品に移行すると仮定したものであるため、実際の摂取量はPDEと比較して極めて低いと考えられた。

## D. 結論

食品用ラミネートフィルムに残留する有機溶剤30化合物の一斉分析法を確立した。本法は、試料に内標準物質を含むDMF溶液を加えて室温で一晩静置後、気相をGC/MSにより測定する方法であり、様々な材質から成るラミネートフィルムに適用が可能であった。

本法を用いて、市販の42試料について残留量を測定した結果、6試料から5種類の測定対象化合物が検出された。検出された残留溶剤は発がん性などが疑われる化合物ではなく、また、比較的濃度が低いため、ただちに問題になるものではないと考えられた。

## E. 参考文献

- 1) 葛良忠彦:プラスチック包装容器の構成と製造方法, 色材協会誌, 80(2), 80-89(2007).
- 2) 日本接着剤工業会:接着剤読本, 株式会社桐文社(1999).
- 3) Eiceman GA and Karasek FW: Identification of residual organic compounds in food packages, Journal of Chromatography, 210, 93-103(1981).
- 4) 公益社団法人日本薬学会編:器具・容器包装および玩具試験法(有機溶剤)衛生試験法・注解2015、東京、金原出版、p.635-636, 682-683(2015)

5) 平成 10 年 3 月 30 日、厚生省医薬安全  
局審査管理課長通知、医薬審第 307 号  
6) Commission regulation (EC) No 10/2011 of

14 January 2011 on plastic materials and  
articles intended to come into contact  
with food (2011)