報 文

ヘッドスペース-GC/MSによる食品用ラミネートフィルム中の
残留有機溶剤の分析尾崎 麻子^{1,*} 岸 映里¹ 大嶋 智子¹ 角谷 直哉¹
阿部 裕² 六鹿 元雄² 山野 哲夫¹

Headspace GC/MS Analysis of Residual Solvents in Laminated Films Used for Food Packaging

Asako OZAKI^{1,*}, Eri KISHI¹, Tomoko OOSHIMA¹, Naoya KAKUTANI¹,
Yutaka ABE², Motoh MUTSUGA² and Tetsuo YAMANO¹¹ Osaka Institute of Public Health: 8-34 Tojo-cho, Tennouji-ku, Osaka 543-0026, Japan;² National Institute of Health Sciences: 3-25-6 Tonomachi, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-9501, Japan;

* Corresponding author

Multilayer laminated films may contain organic solvents derived from adhesives, printing inks and so on. A headspace-GC/MS analysis method for the simultaneous determination of 30 substances such as toluene, xylene, acetone, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, methanol, ethanol, was developed. A *N,N*-dimethyl formamide solution containing an internal standard substance was added to the sample. After leaving overnight at room temperature, the headspace gas was analyzed by GC/MS. This method was applicable to a laminate film made of various materials. The organic solvents such as toluene, ethyl acetate, and heptane were detected from 6 out of 42 food packaging bags made from laminated film on Japanese market using this method.

(Received February 5, 2019; Accepted May 7, 2019)

Key words: ラミネートフィルム laminated film: 残留溶剤 residual solvent: 器具・容器包装 food contact utensils and packages: ヘッドスペース-GC/MS headspace-GC/MS

緒 言

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解したポリエチレン (PE) をコーティングしたり、フィルム間に溶解した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¹⁾。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1つとなっている²⁾。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さまざまな有機溶剤が使用される²⁾。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。これらが充てんされた食品に移行すると、異臭原因となる可能性だけでなく、有機溶剤の種類や量によってはヒトの健康を害する恐れもある。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極めて少ない。Eicemanら³⁾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。また、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設定されておらず、これまで国内で流通する食品用ラミネートフィルムに残留する有機溶剤について報告例がなく残留実態が不明である。

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-GC法が衛生試験法・注解2015⁴⁾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、検量線範囲や添加回収試験結果といった詳細情報は示されていない。

* 連絡先 E-mail: as-ozaki@iph.osaka.jp

¹ 地方独立行政法人大阪健康安全基盤研究所: 〒543-0026 大阪市天王寺区東上町8-34² 国立医薬品食品衛生研究所: 〒210-8437 川崎市川崎区殿町3-25-26

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。

実験方法

1. 試料

市販のラミネートフィルム製の食品包装袋42試料を用いた。これらは、2015年度に主にインターネットで購入した。その内訳は、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試料であった。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. 試薬等

1) 試薬

N,N-ジメチルホルムアミド (DMF): 高速液体クロマトグラフ用, 富士フィルム和光純薬工業(株)製

2) 標準品

本研究に用いた標準品の化学名, 純度および販売元をTable 1に示した。

3) 標準溶液

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, フルオロベンゼン (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 µg/mL)。この液をDMFで混合・希釈し, 10および200 µg/mLの内標準溶液を調製した。

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, Table 1に示したAの12物質ならび

Table 1. List of investigated solvents

Group	Chemical name	Purity (%)	Supplier*	Moniter ion (<i>m/z</i>)		Determination limit (µg/g)	Range for calibration (µg/mL)
				Quantitative ion	Qualitative ion		
A	Methanol	>99.8	a	31	32	5.0	0.5–100
	Ethanol	>99.5	a	45	46	1.0	0.1–100
	2-Propanol	>99.7	b	45	59	1.0	0.1–100
	1-Propanol	>99.5	c	59	60	5.0	0.5–100
	2-Butanol	>99.0	c	45	59	5.0	0.5–100
	2-Methyl-1-propanol	>99.0	c	43	74	5.0	0.5–100
	1-Butanol	>99.0	c	56	41	5.0	0.5–100
	1-Methoxy-2-propanol	>96.0	c	45	47	5.0	0.5–100
	2-Methoxyethyl acetate	>98.0	c	43	58	5.0	0.5–100
	2-Ethoxyethyl acetate	>98.0	c	43	59	5.0	0.5–100
	3-Methyl-3-methoxybutanol (MMB)	>98.0	c	73	103	50	5.0–100
	Cyclohexanone	>99.0	c	55	98	5.0	0.5–100
B	Acetone	>99.5	a	43	58	0.5	0.05–10
	Methyl acetate	>99.5	c	43	74	0.5	0.05–10
	Hexane	>96.0	a	57	86	0.5	0.05–10
	2-Butanone (MEK)	>99.0	c	43	72	0.5	0.05–10
	Ethyl acetate	>99.8	a	43	61	1.0	0.1–10
	Tetrahydrofuran	>99.8	d	42	72	0.5	0.05–10
	Cyclohexane	>99.5	a	84	56	0.5	0.05–10
	Isopropyl acetate	>99.0	c	61	43	1.0	0.1–10
	Heptane	>99.0	d	71	100	0.5	0.05–10
	Benzene	>99.7	d	78	77	0.5	0.05–10
	Propyl acetate	>98.0	c	43	61	0.5	0.05–10
	4-Methyl-2-pentanone (MIBK)	>99.5	c	43	58	0.5	0.05–10
	Isobutyl acetate	>99.0	a	43	56	1.0	0.1–10
	Toluene	>99.5	c	91	92	0.1	0.01–10
	Butyl acetate	>99.0	c	43	56	1.0	0.1–10
	<i>m</i> , <i>p</i> -Xylene**	>98.0	d	91	106	0.5	0.05–10
	<i>o</i> -Xylene	>98.0	d	91	106	0.5	0.05–10
Internal standard	Fluorobenzene	>99.0	d	96	70	—	—
	Ethyl acetate- <i>d</i> ₈	>99.0	e	46	66	—	—
	Toluene- <i>d</i> ₈	>99.0	d	98	100	—	—

*Reagent supplier's name, a: Kanto Chemical Co., Inc., b: Nacalai Tesque, Inc., c: Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., d: FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, e: CDN Isotopes Inc.

**Equal amounts of *m*-xylene and *p*-xylene were mixed to prepare the standard solution.

にBの*m*-および*p*-キシレンを除く16物質をそれぞれ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 µg/mL）。なお、*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 µg/mL）。

標準溶液A: Table 1のAに示した12物質について、各標準原液を1.0 mLずつ採り混合したのち、200 µg/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 µg/mLおよび内標準物質10 µg/mL）。さらにこの液を10 µg/mL内標準溶液で段階的に希釈し、0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50および100 µg/mL（内標準10 µg/mLを含有）の標準溶液を調製した。

標準溶液B: Table 1のBに示した18物質について、標準溶液Aと同様の方法で各標準物質0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5および10 µg/mL（内標準10 µg/mLを含有）の標準溶液を調製した。

3. 装置および器具

GC-MS: GC 6890にMS 5973を装着したもの、Agilent Technologies 社製

ヘッドスペースサンプラー (HS): HP7694, Agilent Technologies 社製

HS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/シリコンラバーセプタム, Agilent Technologies 社製

4. HS-GC/MS分析条件

特に記載している場合を除き、以下の条件で測定した。

1) HS

オープン温度: 80°C, サンプルループ温度: 150°C, トランスファーライン温度: 180°C, 加熱時間: 30 min, 注入時間: 0.5 min, サンプルループ容量: 1 mL

2) GC-MS

カラム: VOCOL (内径0.25 mm, 長さ60 m, 膜厚1.5 µm, Sigma-Aldrich 社製), カラム温度: 35°C (4 min)→4°C/min→260°C, 注入口温度: 200°C, トランスファーライン温度: 250°C, イオン源温度: 250°C, 四重極温度: 180°C, キャリヤガス: 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: Table 1を参照

5. 検量線の作成

各濃度の標準溶液AもしくはBをHS用バイアルに1.0 mL入れてただちに密栓した後、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検量線とした。マトリックス検量線は、約1×5 mmに細切

した試料0.1 gをHS用バイアルに量り採り、各濃度の標準溶液AもしくはBをHS用バイアルに1.0 mL入れ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分析を行い、絶対検量線法および内標準法により作成した。内標準法ではすべての物質について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をサロゲート物質として用いた検量線も作成した。

6. 試験溶液の調製法

約1×5 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量り採り、10 µg/mL内標準溶液1.0 mLを加えて直ちに密栓した。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。

結果および考察

1. 測定対象物質の選定

衛生試験法・注解の有機溶剤試験法⁴⁾では20物質を測定対象物質としている。また、ドライラミネート法では、アルコール類、アセトン、MEK、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²⁾。そこで、衛生試験法・注解の有機溶剤試験法⁴⁾を対象となっている20物質に、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物質を加え、合計30物質を測定対象物質とした (Table 1)。

2. 試料溶液調製法の検討

HS法は、バイアルを密栓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PE, PP, ポリエチレンテレフタレート (PET), ポリアミド (PA), 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、これらすべての材質を溶解することができ、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。各層の貼り合わせ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が、ラミネートフィルムの接着剤としてはポリウレタン、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂が汎用されている。テトラヒドロフランおよびクロロホルムは多層フィルムを剥離するための溶媒として報告されている^{5), 6)}。ことから接着剤を溶解可能と考えられたが、沸点がそれぞれ66および61°Cと低く、ヘッドスペース用の溶媒として不適当と考えられた。一方、同じく接着剤を溶解可能なDMFは沸点が153°Cと比較的高いことから本溶媒を用いて検討した。さまざまな材質からなる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、

Table 2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、すべて層ごとに分離した。分離しなかったNo. 6と34はいずれもPA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。したがって、ラミネートフィルムの接着剤部分はDMFで溶解可能と考え、HS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。

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, 膜厚1.5 μm) およびENV-624MS (内径0.25 mm, 長さ60 m, 膜厚1.4 μm , 関東化学(株)製)を用いて対象物質のマスキロマトグラムを比較したところ、膜厚がより

Table 2. Separation of each layer after soaking the sample in DMF overnight

No.	Material	Separation
1	PET/Al/PE	○
6	PA/PE	×
18	PET/Al/PA/PP	○
23	KPP/PE	○
24	PET/PP	○
26	Rayon paper/PE	○
33	PP/PP	○
34	PA/PE	×

Al: aluminium, PA: polyamide, PE: polyethylene, PET: polyethylene terephthalate, PP: polypropylene, K: polyvinylidene chloride coated

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 (Fig. 1)。

30種類すべての対象物質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った。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おり、ヘプタンの感度が1-ブタノールに比べて約10倍高かったことから、これらを混合した標準溶液では1-ブタノールを正確に定量できないと考えられた。そこで、30種類の物質はそれぞれ感度が異なっていたことから、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。

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 $\mu\text{g/mL}$) または標準溶液B (5 $\mu\text{g/mL}$) をそれぞれ添加したバイアルを用い、60, 80および100°Cで30分間加熱した場合のピーク面積値を比較した。Fig. 2に10物質およびFBの面積値を、Table 3に30物質のピーク面積値の相対標準偏差 (RSD, %) のうち最小値および

Fig. 1. Total ion chromatogram of 30 kinds of solvents by HS-GC/MS (VOCOL column)

Group A: 1: Methanol, 2: Ethanol, 3: 2-Propanol, 6: 1-Propanol, 8: 2-Butanol, 11: 2-Methyl-1-propanol, 15: 1-Butanol, 18: 1-Methoxy-2-propanol, 24: 2-Methoxyethyl acetate, 28: 2-Ethoxyethyl acetate, 29: MMB, 30: Cyclohexanone, 50 $\mu\text{g/mL}$ each
Group B: 4: Acetone, 5: Methyl acetate, 7: Hexane, 9: MEK, 10: Ethyl acetate, 10': Ethyl acetate- d_8 , 12: Tetrahydrofuran, 13: Cyclohexane, 14: Isopropyl acetate, 16: Heptane, 17: Benzene, 19: Propyl acetate, 20: MIBK, 21: Isobutyl acetate, 22: Toluene, 22': Toluene- d_8 , 23: Butyl acetate, 25: *m*-Xylene, 26: *p*-Xylene, 27: *o*-Xylene, 5 $\mu\text{g/mL}$ each
IS (Internal standard): Fluorobenzene, DMF: *N,N*-Dimethylformamide

Fig. 2. Relationship between equilibration temperature and peak area

A group: 50 µg/mL, B group: 5 µg/mL

Fig. 3. Relationship between equilibration time and peak area

A group: 50 µg/mL, B group: 5 µg/mL

最大値を示した。いずれの物質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HSサンプラーを用いて気相をGC/MSに導入したが、マニュアル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物質およびFBのピーク面積値をFig. 3に示した。シクロヘキサンやヘプタンなど加熱7分後にすでに平衡に達した物質も見られたが、いずれの物質も加熱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. 各種検量線の比較

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物質と同様の挙動を示すこと、すなわち、化学構造が似た物質であることが望ましい。しかし、今回測定対象とした30物質は化学構造や物理化学的性質がさまざまであった。そこで、GC/MS分析において保持時間が測定対象物質のほぼ中央であり、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。

それぞれの物質の定量下限値および検量線範囲をTable

Table 3. The minimum and the maximum value of the relative standard deviation (RSD, %) of the peak area at each equilibration temperature

	60℃		80℃		100℃	
	without IS correction	with IS correction	without IS correction	with IS correction	without IS correction	with IS correction
Minimum value	2.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
Maximum value	9.9	9.5	4.0	3.5	2.0	3.0

$n = 3$

Fluorobenzene and the surrogate substances were used as internal standard (IS).

Fig. 4. Comparison of calibration curves

●: standard solution, ■: matrix spike standard solution (No. 1: PET/Al/PE), ▲: matrix spike standard solution (No. 6: PA/PE), ■: matrix spike standard solution (No. 19: KPA/PE), △: matrix spike standard solution (No. 26: Rayon paper/PE), ○: matrix spike standard solution (No. 33: PP/PP)
Al: aluminium, PA: polyamide, PE: polyethylene, PET: polyethylene terephthalate, PP: polypropylene, K: polyvinylidene chloride coated

1に示した。得られた検量線の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、マニュアル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。いずれの物質においても検量線の最低濃度 (0.01~5.0 μg/mL) のピークのS/N比は10以上であった。そこで、試料中濃度に換算した0.1~50 μg/gを定量下限とした。

6. マトリックスによる影響の確認

マトリックスの影響で標的物質の気液平衡が妨げられることが想定されることから、標準溶液と試料溶液のマトリックスは同一にすることが望ましい。しかしながら、ラ

ミネートフィルムはさまざま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引いて定量すると大幅に時間を要し煩雑であることから、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: PA/PE, No. 19: KPA/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。Fig. 4に例として6物質について示した。2-プロパノール、酢酸エチル、トルエンなどの約半数の物質においては、標準検量線とマトリックス検量線はよく一致した。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物質では、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 (MMB) 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。

MMB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。なお、Fig. 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、1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、MMB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。その他の物質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内標準法による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（Table 4）。添加量は検量線の最低濃度の約10倍とした。すなわち、Aグループの物質は材質中

50 µg/g（MMBのみ500 µg/g）、Bグループは材質中10 µg/gとなるよう添加した。内標準法で分析した結果、MMBを除き、回収率は93.0～104.4%、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、MMBでは、回収率が74.8～120.4%、RSDが5.6～22.6%と他の物質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、本物質が試料による影響を受けやすいことが示された。

以上より、本法によりラミネートフィルム中の有機溶剤を精度よく定量可能であることが示された。

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（Table 5）。その結果、2-プロパノールが1試料に2.5 µg/g、酢酸エチルが3試料に1.9～3.4 µg/g（サロ

Table 4. Recoveries of 30 solvents

Group	Chemical name	No. 1 (PET/Al/PE)		No. 6 (PA/PE)		No. 19 (KPA/PE)		No. 26 (Rayon paper/PE)		No. 33 (PP/PP)	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	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
	MMB	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	1.5
	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*	101.4	0.5	100.3	0.5	100.6	0.5	99.7	0.5	100.3	0.5
	Tetrahydrofuran	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*	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

Each value in the mean of 3 trials.

Spiked level: Group A 50 µg/g (MMB: 500 µg/g); Group B 10 µg/g

*The surrogate substance was used as internal standard (Fluorobenzene was used for others).

Table 5. Residues of solvents in food packaging bags made from laminated film

No.	Material	Residues of solvent** (μg/g)					Indication on heat resistance	Indication on cold resistance	Supplier	Origin
		2-Propanol	Ethyl acetate	Heptane	Propyl acetate	Toluene				
1	PET/Al/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	①	Japan
2	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	85℃ 30 min	-40℃		
3	PP/PP	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
4	KPP/PE/PP	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
5	PET/PE/PP	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
6	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	Water: 85℃, Oil: 70℃	—	②	Japan
7	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	Water: 90℃, Oil: 90℃	—		
8	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	Water: 100℃, Oil: 100℃	—		
9	KPA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	Water: 65℃, Oil: 70℃	—		
10	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	95℃ 30 min	-40℃	③	Thailand
11	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	95℃ 30 min	-40℃		China
12	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	95℃ 30 min	-40℃		—
13	PA/PA/PE/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	100℃ 30 min	-40℃	④	Japan
14	PA/EVOH/PA/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	100℃ 30 min	-40℃		
15	PA/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	⑤	—
16	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	100℃ 30 min	—		
17	KPP/PP	ND	ND	ND	ND	0.20 (0.006)	—	—		
18	PET/Al/PA/PP	ND	3.4 (0.21)	ND	ND	0.10 (0.006)	130℃ 30 min	—		
19	KPA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	90℃ 30 min	-40℃		
20	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	85℃ 30 min	-40℃		
21	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	95℃ 30 min	—		
22	PP/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
23	KPP/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
24	PET/PP	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
25	Rayon paper/PE/KPP/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	⑥	—
26	Rayon paper/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
27	PA/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
28	PA/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	95℃ 30 min	-30℃		
29	PA/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	Not for boil sterilization	-30℃		
30	PA/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	95℃ 30 min	—		
31	—*	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
32	PET/Al/PA/PP	ND	2.6 (0.16)	ND	ND	ND	130℃ 30 min	—	⑦	—
33	PP/PP	ND	ND	ND	ND	ND	Not for heat sterilization	—		
34	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	95℃ 30 min	-40℃	⑧	—
35	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	105℃ 30 min	-40℃		
36	PET/PE/PET/PE/PE	2.5 (0.14)	1.9 (0.11)	14 (0.81)	0.70 (0.040)	ND	—	—	⑨	—
37	PET/PE/PP	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
38	PET/PE/PA/PE/PE	ND	ND	7.3 (0.42)	ND	ND	—	—		
39	PET/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
40	Japanese paper/PE/PET/PE/PE	ND	ND	ND	ND	ND	—	—		
41	PET/PE/Al/PE/PA/PE/PE	ND	ND	3.9 (0.26)	ND	ND	—	—		
42	PA/PE	ND	ND	ND	ND	ND	95℃ 30 min	-40℃	⑩	—

—: Not indicated, ND: 2-propanol, ethyl acetate<1 μg/g; heptane, propyl acetate<0.5 μg/g; toluene<0.1 μg/g. Other solvents were under the limit of quantification.

Al: aluminium, PA: polyamide, PE: polyethylene, PET: polyethylene terephthalate, PP: polypropylene, EVOH: ethylene vinylalcohol copolymer, K: polyvinylidene chloride coated

*Consists only of plastic, **The measured value (mg) per 1 m² are shown in parentheses.

ゲート物質による定量値: 2.0~3.4 µg/g), ヘプタンが3試料に3.9~14 µg/g, 酢酸プロピルが1試料に0.70 µg/g, トルエンが2試料に0.10および0.20 µg/g (サロゲート物質による定量値: ともに0.10 µg/g) 残留していた。その他の物質は検出されなかった。Table 5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試料はそれぞれ異なる販売元であった。

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場合がある。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物質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設定されておらず, これまで国内で流通する食品用ラミネートフィルムに残留する有機溶剤について報告例がなく残留実態が不明であった。検出された物質のうち, 酢酸エチルのADIはFAO/WHO合同食品添加物専門家会議 (JECFA) において0~25 mg/kg体重/日⁷⁾, トルエンのTDIは食品安全委員会において149 µg/kg体重/日⁸⁾と設定されている。一例として, 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すべて (2 kg) がトルエンを0.006 mg/m²含有するラミネートフィルム (試料No. 17および18) 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 cm²のフィルムに接触する⁹⁾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 (0.72 µg) であり, 体重50 kgとした場合のTDI (7450 µg/日) の1/10,000以下と極めて低い値であった。その他に検出された有機溶剤についてはADIやTDIは設定されていないが, いずれも残留量は低く, また発がん性などが疑われる物質ではないことから, 食品衛生上, ただちに問題になるものではないと考えられた。

ま と め

ラミネートフィルムは, 接着剤や印刷用インキなどに由来する有機溶剤を含有することがある。そこで, ヘッドスペース-GC/MSを用いて, これらの溶剤として使用される

可能性のある有機溶剤の一斉分析法を確立した。溶媒にはラミネートフィルムに使用されている接着剤を良好に溶解でき, 加熱しても圧力上昇が少なくHS法での実績もあるDMFを選定し, 対象物質は衛生試験法・注解の有機溶剤試験法で示されている20物質に10物質を追加し30物質とした。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, さまざまな材質からな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, 市販のラミネートフィルム製の食品包装袋42試料について測定した結果, 6試料からトルエン, 酢酸エチル, 酢酸プロピル, 2-プロパノールおよびヘプタンが検出され, そのうち, 酢酸プロピルおよびヘプタンは本法で新たに追加した対象物質であった。なお, 検出された残留溶剤は発がん性などが疑われる物質ではなく, 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。

なお, 本研究は平成27年度厚生労働科学研究費補助金食品安全確保研究事業「食品用器具・容器包装等に含有される化学物質の分析に関する研究」により実施した。

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**, 80-89 (2007).
- 2) 日本接着剤工業会, “接着剤読本”. 東京, 株式会社桐文社, 1999, p. 10, p. 167.
- 3) Eiceman, GA. and Karasek, FW. Identification of residual organic compounds in food packages. *Journal of Chromatography*, **210**, 93-103 (1981).
- 4) 日本薬学会編, “衛生試験法・注解2015”. 東京, 金原出版, 2015, p. 635-636, p. 682-683. (ISBN 978-4-307-47073-8).
- 5) 日本薬学会編, “衛生試験法・注解2015”. 東京, 金原出版, 2015, p. 606. (ISBN 978-4-307-47073-8).
- 6) 船山恵一, 金子令子, 羽石奈穂子, 安野哲子, 伊藤弘一, 中里光男. フーリエ変換赤外分光光度計を用いた食品用合成樹脂製品の材質鑑別における試料前処理法. 東京都健康安全研究センター研究年報, **58**, 209-213 (2007).
- 7) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Forty-six meeting 「Evaluation of certain food additives and contaminants」 (1996). (http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/41962/WHO_TRS_868.pdf, cited Feb. 1, 2019).
- 8) 食品安全委員会. 清涼飲料水評価書. トルエン (2008) (<http://www.fsc.go.jp/fscis/evaluationDocument/show/kya20030703015>, cited Feb. 1, 2019).
- 9) Commission regulation (EC) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (2011).