食器塗装用ポリウレタン及びポリウレタン塗装食器からのトルエンジアミンの溶出及び測定法の検討

(昭和 60 年 1 月 10 日受理)

井上たき子* 石綿 肇* 谷村 顕雄*

Toluenediamine: Studies on Analytical Methods and on Migration from Polyurethane and Polyurethane-coated Tableware

Takiko INOUE, Hajimu ISHIWATA and Akio TANIMURA

(National Institute of Hygienic Sciences: 18-1, Kamiyoga
1-chome, Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

The migration of the carcinogen toluenediamine (TDA), a hydrolysate of toluenediisocyanate (TDI), from polyurethane sheets and prototype urethane-coated tableware was studied. The detection limit of TDI by the colorimetry proposed in the final draft for the Japanese Standards on Plastic Packages and Containers for Foodstuffs was 50 ppb, and that by high performance liquid chromatography (HPLC) with a voltammetric detector was 0.2 ppb as TDA. Both 2,4- and 2,6-TDA were determined separately by HPLC. Recoveries of TDA were from 50 to 82% at the level of 0.5 ppb in food-simulating solvents. The highest migration of 2,4-TDA, 1 ppb, was observed when 20% ethanol was used as a food-simulating solvent for polyurethane sheets. When prototype bowls which had been coated with a mixture of excess TDI and other materials and allowed to stand for 3 days at room temperature for hardening were subjected to the migration tests, 0.7 ppb of 2,4- and 0.3 ppb of 2,6-TDA migrated into 20% ethanol. At 10 days after coating, 0.2 ppb of 2,4-TDA migrated from the bowl, but TDA was not detected in 20% ethanol from the bowl coated with a coating material of a standard composition.

(Received January 10, 1985)

Key words: 食器 tableware; トルエンジイソシアネート toluenediisocyanate; トルエンジアミン toluenediamine; 溶出試験 migration test; 吸光度測定法 spectrophotometry; 高速液体クロマトグラフィー high performance liquid chromatography

漆器類にはうるしなど天然塗料を使用したものとポリウレタンなど合成塗料を使用したものがある。合成塗料のうち、ポリウレタンは原料としてイソシアネート類が用いられるが、イソシアネート類は容易に分解してアミンとなる¹⁾。イソシアネート類のうちポリウレタン塗装用原料としてはトルエンジイソシアネート (TDI) が最もよく用いられている。しかし、このものは分解して発ガン物質である²⁾トルエンジアミン (TDA) を生ず

る。このため、ポリウレタンを使用した器具や容器包装については、イソシアネートの規格値の設定が考えられている^{*1)}。

一方、ポリウレタンは食品用包装の接着剤としても用いられているため、接着剤使用の包装からのイソシアネート類の溶出についてはいくつかの報告^{3),4)}があるが、ポリウレタン塗装食器からの溶出に関してはほとんど検討されていない。ポリウレタン塗装食器では、ポリウレタン溶液を塗装する場合とポリアルコールとイソシアネートの混合液を塗抹して食器表面上で硬化させる場合とがある。

今回、試料として塗装用の原料となるポリウレタンシ

* 国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

*¹⁾ 厚生省環境衛生局食品化学課: 日本食品用プラスチック容器・包装等規格 (厚生省告示準備最終原案) p. 83, (1983) 厚生省。

ート並びにポリアルコールとイソシアネートの混合液を塗抹して作製した試作品とを用いて TDI 又は TDA の溶出を試みると共に定量法について検討を行った。

実験方法

1. 試料

硬化剤として TDI を用いたエステル系及びエーテル系ポリウレタンシート、及びジイソシアネ酸-4, 4'-ジフェニルメタン (DPMDI) を用いたポリウレタンシート、厚さ 2 mm。

試作ポリウレタン塗装漆器は日本塗装工業会に依頼して作製したもの、詳細は次の通りである。

a) 素材及び食器の種類: メラミン樹脂成型の赤素地汁わん (350 ml 容量) 及び同黒素地重箱 (1,570 ml 容量)

b) 塗装: 2 液性ポリウレタン樹脂クリヤースプレー塗装

c) 塗料調合: 標準配合 (主剤・硬化剤, 2:1) 及び硬化剤過剰配合 (主剤・硬化剤, 2:2)

d) 乾燥: 室内放置乾燥及び強制乾燥 (100°, 20 分間)

2. 試薬

2,4-TDA: 東京化成 98%

2,6-TDA: Aldrich

2,4-TDI: 和光純薬工業(株) 1 級

m-キシレンジイソシアネート (XDI): 東京化成
ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI): 和光純薬工業(株) 1 級

DPMDI: 和光純薬工業(株) 化学用

イソホロンジイソシアネート (IPDI): 東京化成

その他の試薬はすべて JIS 特級を用いた。

0.1 M リン酸塩緩衝液: リン酸二水素ナトリウム・2 水塩 15.6 g に水約 950 ml を加えて溶した後、リン酸を加えて pH 3.0 とし水を加えて 1 L とした。

塩酸-酢酸混液: 塩酸 35 ml と氷酢酸 22 ml をとり、水を加えて 1 L とした。

ジアゾ化試薬: 亜硝酸ナトリウム 3 g 及び臭化ナトリウム 5 g を水に溶して 100 ml とした。

スルファミン酸溶液: スルファミン酸 10 g を水に溶して 100 ml とした。

ナフチルエチレンジアミン溶液: *N*-(1-ナフチル) エチレンジアミン・2 塩酸塩 50 mg に水 25 ml 及び塩酸 1 ml を加えて溶した後、水を加えて 50 ml とした。

3. 装置及び操作条件

自記分光光度計: Shimadzu UV-240 ((株) 島津製作所)

高速液体クロマトグラフ Yanaco L-2000 ((株) 柳本製作所) にボルトンメトリー検出器 (Yanaco VMD-101, (株) 柳本製作所) を接続したもの。操作条件は次の通りである。カラム: Yanaco ODS-A (10 μ) 4.6 mm $\times$ 250

mm ((株) 柳本製作所), 移動相: 0.1 M リン酸塩緩衝液, 流速: 0.6 ml/min, 試験溶液注入量: 10 μ l, 負荷電圧: 800 mV, 感度: 1 nA, 1/8

4. TDI 及び TDA の溶出方法

シートの場合、ポリウレタンシートを 11.2 $\times$ 2 cm の大きさに切断 (表面積 50 cm²) した。シート片 1 枚を 50 ml 容のネスラー管に入れ、溶出用溶媒として所定の温度に加温した水, 4 v/v% 酢酸, 20 v/v% エタノール又は *n*-ヘプタン 50 ml を加え、Table 3 に示した温度及び時間で溶出を行い溶出液とした。

試作塗装食器の場合、あらかじめ 60° に加温した水, 4% 酢酸又は 20% エタノールを試料の上端から 5 mm 下の所まで満し、時計皿で覆うか又は付属のふたをし、60° で 30 分間放置した。*n*-ヘプタンを用いた場合は同様にして室温 (23°) で 1 時間放置した。

5. 吸光度測定法

厚生省告示準備最終原案*1 によった。概略は次の通りである。

溶出液 (50 ml) をナス型フラスコにとり、塩酸 1 ml を加え、ロータリーエバポレーターを用いて 65° の水浴中で減圧濃縮し、乾固する。残留物に塩酸-酢酸混液 15 ml 及びアセトン 1 ml を加え、さらにジアゾ化試薬 0.5 ml, スルファミン酸溶液 1 ml, ナフチルエチレンジアミン溶液 1 ml を加え 15 分間放置した。水を加えて全量を 25 ml とし、550 nm で吸光度を測定した。

6. HPLC 用試験溶液の調整法

溶出液 (シートの場合は 50 ml, 食器の場合は 100 ml) に塩酸 1 ml を加えロータリーエバポレーターで吸光度測定法の場合と同様にして濃縮、乾固した。これに 0.1 M リン酸塩緩衝液 5 ml を加え残留物を溶解して HPLC 用試験溶液とした。

実験結果

1. 吸光度測定法についての基礎的検討

ポリウレタンよりイソシアネートが溶出する場合、イソシアネートがそのまま溶出するか、その分解物であるアミンが溶出するか、又はその両者が溶出するかは不明であるが、前者は水中ですみやかに加水分解されてアミンとなる。このため、いずれの型で溶出してもすべてアミンとして定量可能である。しかし、等モル濃度溶液の 550 nm における 2,4-TDI の発色液の吸光度は 2,4-TDA のその 63.7% であった。ポリウレタンの原料として用いられるイソシアネートは数種類あり、これらの化合物について、最も繁用される 2,4-TDI の分解物であり、かつ、純度の高い標品の得られる 2,4-TDA を基準として発色強度の比較を行った。2,4-TDA の発色液は $\lambda_{\max}$ が 543 nm, 2,6-TDA のそれは 575 nm であり、等濃度における 550 nm での後者の吸光度は前者の 44.9% に過ぎなかった。従って、溶出物のうち、TDI が多くなるほど、また、2,6-TDA が多くなるにつれて

Table 1. Maximum Absorption and Optical Density of the Reaction Mixtures of Isocyanates and Their Related Compounds

	2,4-TDA	2,6-TDA	2,4-TDI	DPMDI	XDI	HMDI	IPDI
$\lambda_{\max.}$ (nm)	543	575	545	563	—	—	—
Absorbance*	1.000	0.449	0.637	0.094	—	—	—

* at 550 nm of the same molarity solution

TDA: toluenediamine; TDI: toluenediisocyanate; DPMDI: 4,4'-diphenylmethanediisocyanate; XDI: *m*-xylylenediisocyanate; HMDI: hexamethylenediisocyanate; IPDI: isophoronediiisocyanate

Fig. 1. Visible absorption spectra of diazo coloring substances produced from isocyanates

a: 2,4-TDA; b: 2,4-TDI; c: 2,6-TDA; d: DPMDI

No coloring substances were produced from XDI, HMDI and IPDI.

見かけ上の溶出量は低下する。なお、一般に工業用 TDI の 2,4-体と 2,6-体の混合比は 8 : 2 である。

XDI, HMDI, IPDI, DPMDI についても発色を試みたが, DPMDI のみが発色し, 他の 3 種類のイソシアネートは発色しなかった。DPMDI の発色液の $\lambda_{\max.}$ は 563 nm, また, 550 nm における等モル濃度溶液の吸光度は 2,4-TDA の 9.4% であったが, 時間と共に微増する傾向があった。

これらの化合物の発色液のスペクトルを Fig. 1 に, また, $\lambda_{\max.}$ 及び吸光度を Table 1 に示す。

2. ポリウレタンシートからの溶出

ポリウレタンシートの溶出液について吸光度測定法及

Table 2. Recoveries of 2,4- and 2,6-TDA from Food Simulating Solvents

Solvent	Spiked (ng)*	Recovery (%)	
		2,4-TDA	2,6-TDA
Water (n=3)	50	82	70
	200	85	75
4% Acetic acid (n=2)	50	50	50
	200	70	58
20% Ethanol (n=3)	50	50	72
	200	85	83
<i>n</i> -Heptane (n=2)	50	65	75
	200	73	63

* TDA was spiked into 100 ml of solvents.

び HPLC を応用した。溶出条件は Table 3 のとおりである。吸光度測定法ではいずれの試料からも, また, いずれの条件においてもイソシアネートの溶出は認められなかった。検出限界は, 吸光度 0.01 を測定限界としたとき, 溶出液中の 2,4-TDI として 50 ppb に相当する。

各溶出液 100 ml に 50 ng 又は 200 ng (0.5 ppb 又は 2 ppb) の TDA を添加した液について HPLC で回収率を測定したところ, それぞれ 50~82%, 58~85% であり, 50 ng 添加の場合に回収率が低かった (Table 2)。

溶出液について HPLC を行ったら, 溶出用溶媒として 20% エタノールを用い, 60° で 30 分間溶出した場合, 2,4-TDA 1.1 ppb が検出された。その他の条件で溶出を行った場合には, 2,4-体, 2,6-体共に検出されな

Table 3. Migration of TDA from Polyurethane Sheets (ppb)

Solvent		TDI ester type		TDI ether type	
		2,4-TDA	2,6-TDA	2,4-TDA	2,6-TDA
Water	60°C, 30 min	nd*	nd	nd	nd
	95°C, 30 min	nd	nd	nd	nd
4% Acetic acid	60°C, 30 min	nd	nd	nd	nd
	95°C, 30 min	nd	nd	nd	nd
20% Ethanol	60°C, 30 min	nd	nd	1.1	nd
	23°C, 60 min	nd	nd	nd	nd

* less than 0.5 ppb

Results are shown as an average of 2 trials.

Table 4. Migration of TDA from Polyurethane-coated Tableware

Sample	TDI content in coating material	Drying	Period after coating (day)	Concentration of TDA in migration solution (ppb)							
				Water		Food simulating solvent 4% Acetic acid		20% Ethanol		<i>n</i> -Heptane	
				2,4-TDA	2,6-TDA	2,4-TDA	2,6-TDA	2,4-TDA	2,6-TDA	2,4-TDA	2,6-TDA
Bowl	excess ^{*1}	room temp.	3	0.3	nd ^{*3}	0.4	nd	0.7 ^{*4}	0.3 ^{*4}	nd	nd
Bowl	excess	room temp.	10	nd	nd	nd	nd	0.2	nd	nd	nd
Bowl	standard ^{*2}	room temp.	10					nd	nd		
Bowl	standard	room temp.	30	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Bowl	standard	100°C 20 min.	30	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Container	excess	room temp.	10					nd	nd		
Container	standard	room temp.	10					nd	nd		

^{*1} main materials/hardener=2/2

^{*2} main materials/hardener=2/1

^{*3} less than 0.2 ppb

^{*4} Average of 3 trials, other results are averages of 2 trials.

Fig. 2. High performance liquid chromatograms of toluenediamine and the migration solution obtained from a trial coated bowl with polyurethane

HPLC conditions, column: ODS-A (10 μ) 4.6 $\times$ 250 mm; mobil phase: 0.1 M phosphate buffer pH 3.0; detector: voltammetry detector; flow rate: 0.6 ml/min; injection size: 10 μ l.

かった (Table 3). 本法の検出限界は 0.5 ppb であった。なお、その他のイソシアネートについては 10 ppm 溶液を用い HPLC による測定を試みたが、200 ng 注入したとき30分以内にピークは認められなかった。

3. 試作漆器からの溶出

試作試料からの TDA の溶出結果を Table 4 に示した。測定は HPLC による。TDA の溶出が最も高かったものは硬化剤過剰配合の塗料を汁わんに塗装し、室温で3日間放置乾燥したものについて 20% エタノールを用いて溶出試験を行った場合であった。しかし、この条件の塗装においても、10日目ではすでに 2,4-TDA で 0.2 ppb, 2,6-TDA では検出限界 (0.2 ppb) 以下であった。3日目の汁わんについて、水及び 4% 酢酸を用いて溶出した場合は、2,4-TDA のみが認められ、10日目ではいずれも認められなかった。*n*-ヘプタンを用いた場合はいずれの試料からも TDA の溶出は認められなかった。また、塗装後30日目では、いずれの溶出用液を用いても TDA の溶出は認められなかった。重箱については 20% エタノールのみについて溶出試験を行ったが、塗装10日目ですでに溶出は認められなかった。

Fig. 2 に汁わんからの溶出液のクロマトグラムを示す。

考 察

ポリウレタン製あるいはポリウレタン塗装の食品用器具や容器包装からの TDI の溶出に関しては、厚生省において告示のための原案が検討されている。原案では衛生試験法³⁾で採用されている労働環境中の TDI の限度試験法と同じ吸光度測定法が用いられている。この方法は 2,4-TDI, 2,6-TDI のみならず DPMDI の溶出についても反応し、総量規制のための方法として有効であ

る。しかし、欠点としては感度が低い (2,4-TDI として 50 ppb) こと、あるいは異性体やイソシアネートの種類により発色強度が異なることがあげられる。これに対し、HPLC では、本実験条件下では測定対象物質は TDA に限られるが、TDA については吸光度測定法に比べ 200 倍以上の感度で測定できること、ポリウレタンの原料として最も繁用されている TDI については TDA として異性体の分離定量ができること、本実験に供した試料の範囲では検出限界が溶出濃度に近いことなどが挙げられる。

食品包装用の袋に用いられたポリウレタン系接着剤からの食品類似溶媒への TDI 又は TDA の溶出についてはいくつかの報告^{3), 4)}がみられる。これらの報告によれば、TDI 又は TDA の溶出濃度は $<0.1 \sim 2$ ppb 又は 1 ppb 以下である。今回実験に用いた塗装用ポリウレタンシート及び試作のポリウレタン塗装食器からの溶出濃度も 1 ppb 以下であった。これらの結果は、ポリウレタン中の残存 TDI 及びその分解物である TDA の生成がほとんどないことを示している。

分析法の比較及び製造法の違いによる溶出量の比較を行うに当っては不検出の試料を用いても十分な検討が行えないため、今回塗装用原料であるポリウレタンシート及び試作塗装品を用いた。特に試作品では TDI 過剰配合塗料を用い、さらに硬化未完了の段階で試験を行ったにもかかわらず、TDA の溶出濃度は塗装後 3 日間自然乾燥させたもので最高 0.7 ppb、10 日後では 0.2 ppb にすぎなかった。溶出用溶媒の TDA に対する溶出能力は使用した溶媒のうち 20% エタノールが最も高く、2, 4-, 2,6-両異性体が検出され、またポリウレタンシートからも 20% エタノールを用いた場合のみ 1.1 ppb の TDA (2,4-体) が認められた。

TDI は強い刺激性物質であり、労働環境中の濃度は 20 ppb 以下とされており⁵⁾、また、この物質は水中で容易に加水分解されて発ガン物質である TDA となることから、これらの物質の溶出量は極力抑える必要がある。

要 約

漆器用ポリウレタンの原料として最も繁用されている TDI は加水分解して発ガン性物質である TDA となる。そこで、ポリウレタンシート及びポリウレタン塗装した食器からのこれらの物質の溶出について検討した。

ジアゾ発色法による TDI の検出限界は 50 ppb であったが、TDI の他に DPMDI が微かながら感応した。一方、HPLC 法では、検出限界は TDA として 0.2 ppb と比色法に比べ 200 倍以上の感度を示し、さらに 2,4-及び 2,6-異性体の分離定量が可能であった。

HPLC 法でポリウレタンシート及び試作ポリウレタン塗装の汁わん及び重箱からの溶出をみたところ、a) 溶出用液として 20% エタノールがすぐれていること、b) シートでは 1.1 ppb の 2,4-TDA が溶出したこと、c) TDI 過剰配合塗料を塗装した硬化未完了 (3 日目) の汁わんから 0.7 ppb の 2,4-TDA が、また 0.3 ppb の 2,6-TDA が溶出したことなどが判明した。

謝 辞

稿を終るにあたり、塗装食器の試作に御協力下さいました日本塗装工業会、及びポリウレタンの入手に御協力下さいました厚生省食品化学課に感謝致します。なお、本研究費の一部は昭和58年度厚生科学研究費によった。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) Roberts, J. D., Caserio, M. C., 大木道則訳: “有機化学 (下)” p. 757 (1970) 東京化学同人。
- 2) Ito, N., Hiasa, Y., Konishi, Y., Marugami, M.: *Cancer Res.* **29**, 1137~1145 (1969)。
- 3) 辰濃 隆, 井上たき子, 谷村顕雄: 衛生試験報. **98**, 107~110 (1980)。
- 4) Snyder, R. C., Brumley, W. C., Breder, C. V., Fazio, T.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **65**, 1388~1394 (1982)。
- 5) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解” p. 1115 (1980) 金原出版。