# メラミン樹脂製品のメラミン及びホルムアルデヒド溶出量調査

羽石 奈穂子, 金子 令子, 小林 真理, 中里 光男, 植松 洋子

Survey of Migration Levels of Melamine and Formaldehyde from Melamine Tablewares

Nahoko HANEISHI, Reiko KANEKO, Mari KOBAYASHI, Mitsuo NAKAZATO and Yoko UEMATSU

# メラミン樹脂製品のメラミン及びホルムアルデヒド溶出量調査

羽石奈穂子\*,金子令子\*,小林真理\*,中里光男\*,植松洋子\*

食器洗浄機を用いてメラミン樹脂製品を繰り返し洗浄した時の,原料モノマーであるメラミン及びホルムアルデヒド溶出量を測定した.洗浄を繰り返すとメラミン溶出量は減少したが,ホルムアルデヒド溶出量は増加した.ホルムアルデヒド溶出量は加熱により増加することから,メラミン樹脂製品を食器洗浄機で洗浄する場合は,乾燥温度に注意が必要と考えられた.また,食品に混入したメラミンについて,メラミン樹脂製品に由来するメラミン量を試算した.その結果,酸性食品中に最大0.19 mg/kg溶出される可能性があるが,食品中の定量限界0.5 mg/kgを超えるものはなかった.

キーワード:メラミン,ホルムアルデヒド,メラミン樹脂製品,食器洗浄機

## はじめに

2008年9月に中国でメラミンを意図的に添加した粉ミルクにより健康被害が生じたとの報道があった。日本でも乳製品を原料とした菓子類でメラミン混入事例が報告され<sup>1)</sup>,自主回収が相次いだ。メラミン添加の理由は、水で希釈した牛乳のたんぱく質を見かけ上増量するためであることが知られている。

一方メラミンは、メラミン樹脂の原材料でもあり、樹脂からわずかに溶出することが報告されている<sup>2)</sup>. メラミン樹脂はメラミンとホルムアルデヒドの縮重合により製造され、軽くて丈夫なため、食器として学校等の集団給食施設で使用されている。これらの施設では食器を食器洗浄機により繰り返し洗浄しており、洗剤や温水により食器の表面が変質し化合物が溶出しやすくなっている懸念がある。また、メラミン樹脂は子供用食器としてよく使われており、家庭で食器洗浄機を用いて洗浄する場合もある.

そこで、洗浄によるメラミン樹脂製品の変質の可能性を 検討するため、製品を食器洗浄機により繰り返し洗浄した 後、水へのメラミン溶出量を測定した. 同時に、食品衛生 法で規格値が設定されているホルムアルデヒド溶出量をあ わせて測定した.

メラミン樹脂は電磁波により樹脂自身が加熱され、ひび割れやこげを生じるため、基本的に電子レンジの使用は制限されている。一方、食器洗浄機使用時にも庫内は60~80℃に上昇し食器が加熱されるが、多くのメラミン樹脂製品は食器洗浄機使用可能と表示されている。そこで、電子レンジ使用時のメラミン及びホルムアルデヒド溶出量についても測定し、食器洗浄機使用時の溶出状況と比較した。

また,4種類の食品擬似溶媒を用いてメラミン溶出量を測定し,食品への移行の可能性をあわせて検討した.

# 実験方法

#### 1. 試料

市販の鉢及び皿各4種類,茶碗及びコップ各2種類,レンゲ1種類の合計13製品.

### 2. 試薬, 試液及び標準溶液

#### 1) 試薬

メラミン, ギ酸アンモニウム, 25%アンモニア水, クロロホルム:特級, アセトニトリル, ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロヒドラゾン (HCHO-DNPH) 標準液 (40 μgホルムアルデヒド/mLアセトニトリル), メタノール:高速液体クロマトグラフ用, 塩酸:精密分析用, 以上和光純薬工業(株)製, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH):特級, 関東化学(株)製

## 2) 試液

DNPH試液: DNPH 50 mgを塩酸・水 (1:9) 100 m Lに溶解した. クロロホルム50 mLで2回洗浄し, 試液作製中に生成したホルムアルデヒドを除去した後DNPH試液とした.

### 3) 標準溶液

# (1) メラミン標準溶液

メラミン10 mgをとり、90%アセトニトリルを加えて100 mLとしたものを標準原液とした.これを90%アセトニトリルで適宜希釈し、 $5\sim100 \text{ ng/mL}$ の標準溶液を調製した.

#### (2) HCHO-DNPH標準溶液

HCHO-DNPH標準液2.5 mLをとり、水を加えて100 mLとしたものを標準原液とした。これを水で適宜希釈し、 $5\sim100$  ng/mLの標準溶液を調製した.

## 3. 装置

恒温器:ヤマト科学(株)製DN600,食器洗浄機:TOTO (株)製卓上食器洗い乾燥機ウォッシュアップエコ,電子レンジ:松下電器(株)製ナショナルオーブンレンジNE-N300,高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計

<sup>\*</sup> 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

(LC/MS/MS):LC部 (株) 島津製作所製Prominence MS/MS部 Applied Biosystems製4000Qtrap, 高速液体クロ マトグラフ (HPLC): (株) 島津製作所製LC-10AT

#### 4. 測定条件

## 1) LC/MS/MSによるメラミンの測定条件

測定条件をTable 1に示した. 定量限界は5 ng/mLである. また、標準溶液のクロマトグラムをFig. 1に示した.

Table1. LC/MS/MS Conditions for Determination of Melamine				
Column	Cosmosil HILIC			
	(2 mm i.d.×150 mm, 5μm)			
Column temperature	40°C			
Flow rate	0.2mL/min			
Mobile phase	20 mM Ammonium	formate-		
Widdle phase	Acetonitrile(2:98)			
Injection volume	5 μL			
Ionization	ESI,positive			
Analysis mode	MRM			
Ion-spray voltage	5000 V			
Ion-spray temperature	600 <b>°</b> ℃			
Declustering potential	61 V			
Curtain gas	40 psi			
Collision gas	4 psi			
Neblizer gas	50 psi			
Turbo gas	80 psi			
MRM Transition	Collision energy	Collision exit		
(m/z)	(eV)	potential (V)		
127→87	29	14		
127→68	39	10		

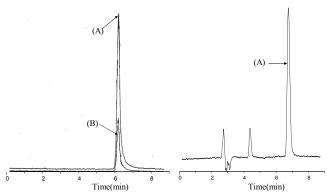


Fig. 1. LC/MS/MS(MRM) Chromatogram of Melamine Standard(50 ng/mL)

(A):  $m/z127 \rightarrow 87$  for Quantitation (B): m/z127→68 for Confirmation

Fig. 2. HPLC Chromatogram of Formaldehyde Standard (50 ng/mL)

(A): Formaldehyde

# 2) HPLCによるホルムアルデヒドの測定条件

測定条件をTable 2の条件に示した. 定量限界は5 ng/mL である. また, 標準溶液のクロマトグラムをFig. 2に示した.

Table 2 HPLC conditions for Determination of Formaldehyde

Tuble 2. In the conditions for Determination of Formaldenyae			
Column	GL Siences ODS-3 (4.6mm i.d.×25 mm, 5µm)		
Column temperature	50°C		
Flow rate	1 mL/min		
Mobile phase	Water/acetonitrile (4:6)		
Injection volume	10 μL		
Detection	UV 255 nm		

## 5. 試験溶液の調製

## 1) 食器洗浄機及び電子レンジ使用時の試験溶液調製法

各試料を食器洗浄機で50回繰り返し洗浄、又は電子レン ジで50回加熱した. 食器洗浄機による1回の洗浄工程は, 60°Cの弱アルカリ性洗剤液を用い試料を12分間洗浄後, 60°Cの水ですすぎ3分間1回及び14分間1回,次いで約50°C で乾燥60分間とした.電子レンジによる1回の加熱工程は, 各試料に水を満たし、水温が約75℃となるよう500Wで5分 間加熱し、30分間室温放置とした. 食器洗浄機又は電子レ ンジを5回使用毎に試料に水を満たし、60℃で30分間放置 したのち溶出液を得た.

#### (1) メラミン測定用試験溶液

溶出液1 mLをとり、窒素気流下60℃で乾固した. アセト ニトリル・水 (9:1) 1 mLを加え超音波抽出後0.2 μmのフィ ルターでろ過し試験溶液とした.

## (2) ホルムアルデヒド測定用試験溶液

溶出液4 mLをとり、DNPH試液1 mLを加え室温で30分間 放置し誘導体化を行った $^{3}$ ). 0.45 μmのフィルターでろ過し, 試験溶液とした.

## 2) 食品擬似溶媒使用時のメラミン試験溶液調製法

試料に食品擬似溶媒4種類(水,4%酢酸,20%エタノー ル及びヘプタン)を満たし、Table 3の条件に従い溶出した. 水溶出液は5.1)(1)と同様の操作を行い試験溶液を調製した. 4%酢酸, 20%エタノール及びヘプタン溶出液は, 各1 mL をとり、窒素気流下60°Cで乾固したのち、アセトニトリル ・水 (1:1) 5 mLに溶解し、メラミン試験法<sup>4)</sup>に従いカラム 処理を行ったものを試験溶液とした. カラム処理法をFig. 3 に示した.

Table 3. Methods to Determine Migration of Melamine from Melamine Tablewares

nom menanine raciewares				
Food-Simulating Solvent	kinds of Foods	Temperature	Time	
Water	Aqueous foods	60°C	30 min	
4%Acetic acid	Acid foods	60°C	30 min	
20%Ethanol	Alcohols	60°C	30 min	
Heptane	Oils, fats and fatty foods	25°C	60 min	

## 結果及び考察

## 1. 試料の内訳

13試料の種類,生産国,購入方法及び表示をTable 4に示 した. 13試料のうち、インターネットで購入した8試料はす べて日本製であり、食器洗浄機使用可、電子レンジ使用不 可と記載されていた.雑貨店等で購入した5試料中,1試料 が食器洗浄機使用可,1試料が食器洗浄機使用不可,3試料 が電子レンジ使用不可と記載されていたが、食器洗浄機及 び電子レンジ使用について全く表示のない試料もあった.

# 2. 食器洗浄機及び電子レンジ使用前のメラミン及びホルムアルデヒド溶出量

食器洗浄機及び電子レンジ使用前の水溶出液中のメラミン量及びホルムアルデヒド溶出量をTable 4に示した.メラ

ミン量は、 $1 \text{ cm}^2$ あたり $5.4 \sim 110 \text{ ng}$ 、ホルムアルデヒド量は $6 \sim 180 \text{ ng}$ であり、試料の種類、生産国、購入方法等による違いは認められなかった.

Extract of food-simulating solvents dissolved in 1 mL of water-acetonitrile (1:1)

Load to Bond Elute PSA 500 mg1)

Elute with 1 mL of water-acetonitrile (1:1)

All Eluate +1 mol/ L HCl 0.13mL

Load to Bond Elute SCX 500 mg<sup>2)</sup>

Wash with 2 mL of 0.1 mol/L HCl ,followed by 1 mL of methanol

Elute with 25% ammonia solution-methanol (1:1) 5 m L

Eluate

Evaporate to dryness

Residue + water-acetonitrile (1:1) 1 mL

Sonicate 5 min

Filtrate

Test solution

- 1) Conditioned with 5 mL of methanol, followed by 5 mL of water
- 2) Conditioned with 5 mL of methanol, followed by 5 mL of water-acetonitrile (1:1)

Fig. 3. Clean-up Procedure of Food-Simulating Solvents for Determination of Melamine

Country of		Wassa & Dannes and	Indica	Indication <sup>1)</sup>		Migration Level (ng/cm <sup>2</sup> )	
Sample origin	Way of Purcase -	Washer of Dishes	Microwave Oven	Melamine	Formaldehyde		
Bowl-A	Japan	Mail-Order	0	×	5.4	36	
Bowl-B	Japan	Mail-Order	$\bigcirc$	×	5.4	6.0	
Bowl-C	China	Over the Counter	×	×	35	52	
Bowl-D	China	Over the Counter	$\bigcirc$	×	60	36	
Dish-A	Japan	Mail-Order	$\circ$	×	47	35	
Dish-B	Japan	Mail-Order	$\bigcirc$	×	13	21	
Dish-C	Japan	Mail-Order	$\circ$	×	110	89	
Dish-D	Thiland	Over the Counter	_	×	7.5	180	
Rice Bowl-A	Japan	Mail-Order	$\bigcirc$	×	71	85	
Rice Bowl-B	Japan	Mail-Order	$\bigcirc$	×	5.0	17	
Cup-A	Japan	Mail-Order	$\circ$	×	23	140	
Cup-B	Taiwan	Over the Counter	_	_	62	95	
Spoon	China	Over the Counter	_	_	19	82	

Table 4. List of Samples and Migration Levels of Melamine and Formaldehyde into Water

1) O: usable, ×: unusable, -: no indication

# 3. 食器洗浄機使用時のメラミン及びホルムアルデヒド 溶出量の推移

繰り返し食器洗浄機で洗浄した時のメラミン樹脂製品の溶出量の変化を確認するため、モデル実験として、試料を5回食器洗浄機で洗浄ごとに水で溶出し、メラミン及びホルムアルデヒド溶出量を測定した.

### 1) メラミン溶出量

メラミン溶出量は洗浄機使用前が最も多く,50回洗浄後は使用前の6~34%に減少していた.メラミン樹脂に残存するメラミンは初期段階でほとんど溶出されると考えられた.代表的な5試料の溶出量をFig.4に示した.他の8試料も同様

の傾向を示した.

#### 2) ホルムアルデヒド溶出量

ホルムアルデヒドの測定は、食品衛生法ではアセチルアセトン法を用いている<sup>5)</sup>が、定量限界が4000 ng/mLと高いため、室温で反応が可能であり、5 ng/mLまで測定可能なフェニルヒドラジンよる誘導体化法<sup>3)</sup>を用いた.食器洗浄機使用前のホルムアルデヒド溶出量は、1 cm<sup>2</sup>あたり6~180 ngであり、5~20回目で使用前の約5倍に上昇したものもあるが、50回洗浄後は使用前の40~230%となった.5試料の溶出量をFig. 4 に示した.これら5試料中、鉢-Cは食器洗浄機使用不可と表示されていたが、食器洗浄機の使用が認めら

れている試料と比較するため、繰り返し食器洗浄機使用試験に供した.15回洗浄後に微細なひびを生じ、25回洗浄後には数本の大きなひび割れが確認された.30回洗浄後の溶出量は約1000 ngとなった.規格値は8000 ngに相当するため、食品衛生法上問題となる量ではないが、洗浄回数30回目以降のホルムアルデヒド溶出量は、他の試料の2倍以上を示した.このため、製品に表示されている使用上の注意を厳守する必要があると思われる.

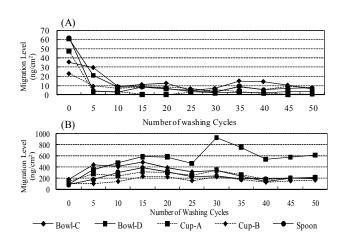


Fig. 4. Migration Levels of Melamine and Formaldehyde using Washer of Dishes

(A): Melamine (B): Formaldehyde

# 4. 食器洗浄機と電子レンジの比較

電子レンジ中で電子線により加熱されるとメラミン樹脂は劣化が進むといわれている。そのため、メラミン樹脂製品には電子レンジ使用不可と表示されているものが多くある一方、食器洗浄機は使用可能と表示されている場合が多い。しかし、食器洗浄機は、高温のすすぎ水の使用や乾燥操作により、電子レンジと同様に加熱工程を伴う。そこで、新たにコップ2試料を用いて、電子レンジを用いた実験を行い、メラミン及びホルムアルデヒド溶出量の未使用時に対する比率を、食器洗浄機と比較した。

## 1) メラミン溶出量

メラミン溶出量は食器洗浄機,電子レンジともに未使用 時の溶出量を超えたものはなかった (Fig. 5).

# 2) ホルムアルデヒド溶出量

メラミン樹脂のホルムアルデヒド溶出量は電子レンジ加熱により増加することが以前から報告されている<sup>6</sup>. 食器洗浄機を用いたときの増加比率は電子レンジを用いた場合と同等又はそれ以上高い場合もあった. 食器洗浄機では洗浄及び乾燥工程中に高温になるため樹脂が劣化し, ホルムアルデヒド溶出量が増加するためではないかと考えられた(Fig. 6).

## 5. 食品疑似溶媒を用いたメラミン溶出量の比較

未使用の試料13種類に食品疑似溶媒4種類を用い、メラミン溶出量を測定した結果をTable 5に示した.水における溶出量は1 cm²あたり5.4~110 ngであった.4%酢酸では10~150 ngで水溶出量の0.8~6倍、20%エタノールでは7.0~55 ngで水溶出量の0.5~5倍、ヘプタンでは最大8.3 ngであった.各試料ごとに比較すると、13試料中11試料で4%酢酸における溶出量が最も多いことから、メラミンは酸性食品に移行しやすい傾向があると推察された.

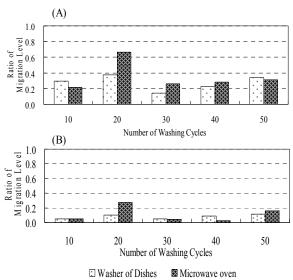


Fig. 5. Ratio of Migration Levels of Malamine Compared with Samples before Using Washer of Dishes and Microwave oven (A): Cup-A (B): Cup-B

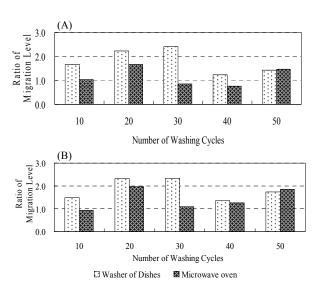


Fig. 6. Ratio of Migration Levels of Formaldehyde Compared with Samples before Using Washer of Dishes and Microwave oven (A): Cup-A (B): Cup-B

Table 5. Migration Levels of Melamine used Water, 4%Acetic acid, 20%Ethanol and Heptane

	Migration Level (ng/cm <sup>2</sup> )			
Sample	Water	4%Acetic	20%	
	water	acid	Ethanol	Heptane
Bowl-A	5.4	32	27	ND
Bowl-B	5.4	10.0	8.8	ND
Bowl-C	35	39	33	ND
Bowl-D	60	100	42	ND
Dish-A	47	38	28	ND
Dish-B	13	29	27	ND
Dish-C	110	150	55	ND
Dish-D	7.5	11	7	ND
Rice Bowl-A	71	120	60	ND
Rice Bowl-B	5.0	88	7	ND
Cup-A	23	64	16	ND
Cup-B	62	150	54	8.3
Spoon	19	14	15	ND

最も溶出量の多かった皿-C及びコップ-Bから溶出したすべてのメラミンが、食品へ移行した場合の移行量を試算した(Table 6). その結果、移行量は0.14~0.19 mg/kg(食品)となり、通知法による食品中のメラミン定量限界値0.5 mg/kgの1/2以下であった. また、メラミン樹脂製品のほとんどは食器用であり、食品の製造・加工過程で食品がメラミン樹脂の部品等に接触することはほとんどない. これらのことから、食品へのメラミン混入事例について、メラミン樹脂製品由来の可能性は低いと考えられた.

Table 6. Calculation of Estimated Contamination Levels of Melamine to Foods

		Tableware			Food
Sample	Migration Level per Surface Area	Surface Area	Migration Level per Tableware	Food Weight filled in Tableware	Calculated estimated Contamination Level
Dish-C	150 ng/cm <sup>2</sup>	77 cm <sup>2</sup>	150×77=11.55 ng	60 g	11.55/60≒0.19 mg/kg
Cup-B	150 ng/cm <sup>2</sup>	90 cm <sup>2</sup>	150×90=13.50 ng	100 g	13.50/100 = 0.14  mg/kg

#### まとめ

メラミン樹脂製食器から水へのメラミン溶出量及びホルムアルデヒド溶出量を,食器洗浄機と電子レンジを用いて比較した.食器洗浄機で繰り返し洗浄することによりメラミン溶出量は減少したがホルムアルデヒド量は増加した.その増加比率は電子レンジ使用時と同等以上であり,食器洗浄機使用中は庫内が高温になりメラミン樹脂が劣化し,ホルムアルデヒド溶出量が増加したと考えられた.

食品へのメラミン移行の可能性を検討するため、食品疑似溶媒によるメラミン溶出量を測定した. 13試料中11試料で4%酢酸溶出におけるメラミン量が最も多く、メラミンは酸性食品に移行しやすいことが判明した. また、溶出したメラミンが食品へ移行した場合、計算上最大0.19 mg/kgとなり食品中のメラミンの定量限界値の1/2以下であった.

#### 文献

- 1) 厚生労働省:日本国内における検出事例一覧(平成20年12月19日現在),
  - http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/china-milk/dl/kanren02.pdf (2010年7月3日現在,なお本URLは変更又は抹消の可能性がある)
- 佐藤彌代子, 佐藤憲一, 中島世津子, 吉田令子, 柴英子, 藤居瑛:東京衛研年報, 24, 285-289, 1972.
- 3) 清田光晴, 坪内健冶郎: 塗料の研究, 141, 16-18, 2003.
- 4) 厚生労働省食品安全部監視安全課:食安監発第 1002003号,メラミン試験法について,2008.
- 5) 食品衛生研究会編:食品衛生小六法平成22年度版, 1726, 2009, 新日本法規, 東京.
- 6) 山中すみへ, 佐藤ひろみ, 塩平真理子, 武藤美保子, 西村正雄:食衛誌, **15**(6), 475-480, 1974.

## Survey of Migration Levels of Melamine and Formaldehyde from Melamine Tablewares

Nahoko HANEISHI\*, Reiko KANEKO\*, Mari KOBAYASHI\*, Mitsuo NAKAZATO\* and Yoko UEMATSU\*

Melamine and formaldehyde migration levels resulting from repeated dishwasher use on melamine tableware were surveyed. Melamine migration levels decreased as washing cycle number increased, whereas formaldehyde levels increased. Heat damages melamine tableware, leading to the release of formaldehyde; thus, drying temperature after dish-washing should be low. Melamine contamination levels in foods were estimated. The maximum estimated level of melamine in foods was 0.19 mg/kg, which was below the quantitative limit of melamine in food.

Keywords: melamine, formaldehyde, melamine tableware, washer of dishes

Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan