

部吸収スペクトルを測定した。

9. 蛍光X線分析

蛍光X線分析法により、試料材質中に含まれる元素を測定した。

C. 研究結果および考察

1. 材質鑑別結果

鑑別結果を表1に示した。ゴム製品はプラスチックと比較して材質が表示されていないものが多い。61試料中27試料に表示がなく、No. 46の密栓用パッキングの材質は表示と異なっていた。天然ゴム(NR)、天然ゴムラテックス及びイソプレングム(IR)は化学構造が同じであり、クロマトグラム上は区別できないため、表示どおりか表示がない場合はNR(IR)とした。61試料中シリコンゴム 29、NR(IR)とスチレンブタジエンゴム(SBR)のブレンド品(NR(IR)/SBR) 10、NR(IR) 7、エチレンプロピレングム(EPDM) 5、SBR 4、ブチルゴム(イソプレンとイソブチレンの共重合体:IIR) 1、IIR/EPDM 1、ニトリルゴム(アクリロニトリルとブタジエンの共重合体:NBR) 1、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA) 1、スチレンブタジエン系エラストマー 1、エチレンプロピレン系エラストマー 1であった。塩素を含むゴムはなく、シリコンゴムが約半数の48%と最も多かった。これはシリコンゴムは耐熱性、耐寒性、耐油性などに優れているため³⁾、次いでNR(IR)、SBRが多いのは安価であるためと考えられる。食品製造用具の材質はシリコンゴムの他、EPDM、IIR、NBRが用いられ、特に耐熱性、耐老化性、耐電気絶縁性、耐油性、耐摩耗性、耐薬品性などの特殊な性質を持つ³⁾ものが多かった。

2. 規格試験結果

規格試験結果を表2に示した。材質試験の鉛、カドミウム、溶出試験のフェノール、ホルムアルデヒド、重金属は61試料すべて検出限度以下であった。亜鉛は平均2.4 ppm、検出限度以下 40試料、1~14 ppm 20試料、40 ppm 1試料と21試料より溶出が認められた。No. 24のへらは不適であったが食品用のものではなく一般用であった。一般用のものを食品用に使用しないよう注意を要する。亜鉛は有害なものとはいわれていないが、添加剤溶

出の指標として設定された試験項目である⁴⁾。規格試験の蒸発残留物量測定に用いる浸出液は61試料すべて水であり、平均 4.8 ppm、検出限度以下36試料、6~44 ppm 25試料と溶出は認められたが全試料適合であった。以上の結果より61試料中食品用ゴム60試料すべてが規格試験に適合していた。しかしゴムは構造的に配合剤が溶出されやすく、水浸出でもプラスチックの規格(蒸発残留物量30 ppm)を超えるものが1試料認められた。

3. 水以外の食品疑似溶媒による蒸発残留物量測定結果

4%酢酸、20%エタノール、*n*-ヘプタンによる蒸発残留物量測定結果を、規格試験で行った水による結果と併せて表3に示した。蒸発残留物測定は食品に移行する不揮発性物質を総合的に検査するものである⁵⁾。ゴムはプラスチックと異なり、吸水性があり、配合剤が溶け出し、一般に高い数値を示す⁶⁾。4%酢酸では平均68.2 ppm、検出限度以下22試料、6~30 ppm未満 27 試料、30~60 ppm未満 5 試料、60~1190 ppm 7試料であった。4%酢酸には酸に溶解する充てん剤等が溶出する⁷⁾。特にジエン構造を持つNR(IR)、SBR に溶出量の多いものが認められ、プラスチックの規格(器具の浸出液4%酢酸、限度値30 ppm)を適用すると、11試料が不適となる溶出量であった。20%エタノール浸漬では平均20.2 ppm、検出限度以下15 試料、6~30 ppm未満 36試料、30~60 ppm未満 5 試料、60~130 ppm 5 試料であり、4%酢酸より少なかった。20%エタノールには加硫促進剤、老化防止剤、有機補強剤、充填剤が溶出する⁷⁾。*n*-ヘプタン浸漬では、平均1,654 ppm、検出限度以下 1 試料、26~60 ppm未満 3試料、60~15,200 ppm 57試料と90%以上の試料から多量の蒸発残留物が認められた。*n*-ヘプタンには可塑剤、軟化剤、低分子ポリマーが溶出する⁷⁾。

4. 紫外外部吸収の有無

水、4%酢酸、20%エタノール、*n*-ヘプタン浸出液の紫外外部吸光度の強度結果を表4に示した。各浸出液すべてに紫外外部吸収が認められた。190~210 nmに吸収があるものが多く、水、4%酢酸、20%エタノールでは310~320 nmにも吸収が認められる試料があった。

特に n -ヘプタンは吸光度1.0以上のものが31試料(51%)と他の浸出液に比較して多かった。各浸出液、特に n -ヘプタンには多量の有機物の溶出が推測された。

5. 元素分析結果

試料材質中に含まれる各種元素測定結果を、表5に示した。数値はX線強度から算出した概算定量結果である。ゴムの主構成元素である炭素(C)、酸素(O)、シリコンゴムではケイ素(Si)、NBRでは窒素(N)も主構成元素であるため多く検出された。その他加硫剤由来の硫黄(S)、亜鉛(Zn)、各種添加剤由来のカルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、りん(P)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、塩素(Cl)が検出された。有害性金属の鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、ヒ素(As)、クロム(Cr)などは検出されなかったことより、ゴム材質中にこれらの元素は含まれていないことが確認された。

D. 結論

市販の食品用ゴム製器具類46試料、一般用ゴム製器具1試料、ゴム製食品製造用具14試料合計61試料の材質を鑑別した結果、耐熱性、耐油性などに優れたシリコンゴムが約半数の29試料と最も多かった。次いで、安価なNR(IR)、SBRなどのジエン系ゴムが21試料と34%を占めた。規格試験では一般用ゴム1試料を除く、食品用ゴム全60試料が適合した。各種食品擬似溶媒(水、4%酢酸、20%エタノール、 n -ヘプタン)による浸漬試験では、蒸発残留物量は平均で水 4.8 ppm、4%酢酸 68.2 ppm、20%エタノール 20.2 ppm、 n -ヘプタン1,654 ppmと多量の不揮発性化学物質の溶出が認められた。また水、4%酢酸、20%エタノール、 n -ヘプタン各浸出液すべてに紫外外部吸収が認められたことより、有機物の溶出が推測された。ゴムは高分子構造がゆるいこと、添加剤の含有量が多いことや食品との接触比が小さいという理由から、規格基準値がプラスチックより大きく設定されている⁴⁾。しかし今回の調査より食品用ゴムは規格に適合していても酸性、酒類、油性及び脂肪性の食品との接触により使用条件によっては添加剤が溶出し、摂取される可能性があることが示唆された。

また試料材質中に含まれる元素を測定した結果、各種ゴムの主構成元素のC、O、Si、Nの他、添加剤由来のS、Zn、Ca、Mg、Ti、Al、Fe、P、Na、K、Clが検出された。有害性金属のPb、Cd、As、Crなどは含まれていないことを確認した。

E. 参考文献

- 1) 食品包装法規研究会：食品包装と衛生規格. 224~234 (1989)
- 2) 厚生省生活衛生局監修：平成11年度版食品衛生小六法. 1048~1084 (1998)
- 3) 日本ゴム協会編：ゴム工業便覧第4版. 236~335 (1995)
- 4) 成田昌稔：食品衛生研究. 36, 7~24 (1986)
- 5) 厚生省環境衛生局食品化学課：食品用プラスチック衛生学. 91 (1980)
- 6) 辰濃隆：食品衛生研究. 36, 25~49 (1986)
- 7) 日本薬学会編：衛生試験法注解1990年版付. 追補. 768 (1995)

F. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表 日本食品衛生学会第74回学術講演会 (1997) 一部発表

表1. ゴム製品の材質鑑別結果

No.	品名	材質表示	鑑別結果
1	食品用へら	シリコンゴム	シリコンゴム
2	"	シリコンゴム	シリコンゴム
3	"	シリコンゴム	シリコンゴム
4	"	シリコンゴム	シリコンゴム
5	"	表示なし	シリコンゴム
6	"	シリコンゴム	シリコンゴム
7	"	表示なし	シリコンゴム
8	"	シリコンゴム	シリコンゴム
9	"	表示なし	シリコンゴム
10	"	シリコンゴム	シリコンゴム
11	"	シリコンゴム	シリコンゴム
12	"	合成ゴム	NR(IR)/SBR
13	"	合成ゴム	NR(IR)/SBR
14	"	合成ゴム	NR(IR)/SBR
15	"	表示なし	NR(IR)/SBR
16	"	表示なし	NR(IR)/SBR
17	"	表示なし	NR(IR)/SBR
18	"	表示なし	SBR
19	"	表示なし	SBR
20	"	表示なし	EPDM
21	"	表示なし	EPDM
22	"	エラストマー樹脂	SBR系エラストマー
23	"	EVA樹脂	EVA樹脂
24	一般用へら	表示なし	NR(IR)/SBR
25	保存容器用パッキング	表示なし	シリコンゴム
26	"	表示なし	シリコンゴム
27	"	表示なし	シリコンゴム
28	"	表示なし	シリコンゴム
29	"	表示なし	シリコンゴム
30	"	シリコンゴム	シリコンゴム
31	"	表示なし	シリコンゴム

No.	品名	材質表示	鑑別結果
32	保存容器用パッキング	表示なし	シリコンゴム
33	"	表示なし	シリコンゴム
34	"	表示なし	シリコンゴム
35	"	シリコンゴム	シリコンゴム
36	"	シリコンゴム	シリコンゴム
37	"	シリコンゴム	シリコンゴム
38	"	シリコンゴム	シリコンゴム
39	"	表示なし	NR(IR)/SBR
40	"	表示なし	SBR
41	"	表示なし	SBR
42	"	表示なし	EPDM
43	コーヒーメーカー用パッキング	表示なし	NR(IR)
44	"	表示なし	NR(IR)
45	密封栓用パッキング	表示なし	NR(IR)/SBR
46	"	天然ゴム	NR(IR)/SBR
47	"	天然ゴム	NR(IR)
48	自販機用ホース	シリコンゴム	シリコンゴム
49	温水器用ホース	IIR/EPDM	IIR/EPDM
50	コーヒー製造用パッキング	シリコンゴム	シリコンゴム
51	耐熱性パッキング	IIR	IIR
52	"	エラストマー樹脂	EP系エラストマー
53	飲料水用パッキング	IR	IR
54	"	NR	NR
55	食用油用パッキング	NBR	NBR
56	工場配管用パッキング	シリコンゴム	シリコンゴム
57	"	EPDM	EPDM
58	"	EPDM	EPDM
59	炊飯器用パッキング	シリコンゴム	シリコンゴム
60	ゴム風船状容器	NRテックス	NR
61	"	NRテックス	NR

市

販

品

食

品

製

造

用

具

表2. ゴム製品の規格試験結果

No.	材質試験		溶出試験				規格の 適 否	
	Pb	Cd	7E/ール	HCHO	重 金属	蒸発 残留物		
1						7		適
2								適
3						11		適
4								適
5						7		適
6								適
7								適
8								適
9								適
10								適
11					3			適
12					2			適
13					3			適
14					6			適
15								適
16								適
17					13		7	適
18							14	適
19							6	適
20							6	適
21					12			適
22								適
23								適
24					40			不適
25							8	適
26								適
27								適
28								適
29								適
30							6	適
31							9	適

単位ppm, 空欄: nd

No.	材質試験		溶出試験				規格の 適 否	
	Pb	Cd	7E/ール	HCHO	重 金属	蒸発 残留物		
32						11		適
33								適
34								適
35								適
36								適
37								適
38					4		12	適
39								適
40								適
41								適
42					4			適
43					14			適
44					8			適
45								適
46					10			適
47								適
48					2			適
49								適
50								適
51								適
52					2			適
53					2			適
54					4			適
55					4			適
56								適
57					5			適
58					3			適
59								適
60					3			適
61					4			適
平均					2.4		4.8	
検出 限度	10	1	1	5	4	1	1	5

表3. 食品疑似溶媒浸出による蒸発残留物量

No.	水	4%酢酸	20%エタノール	n-ヘプタン
1				366
2	7		13	519
3			10	758
4	11	12	22	506
5			26	509
6	7		22	735
7			12	273
8				142
9		7	14	594
10			19	48
11		8	16	86
12		11	18	455
13		6	19	431
14		12	15	447
15		50	28	737
16	7	11	54	357
17	14	750	98	647
18		7		8570
19	6	27	13	5570
20	6		14	386
21		309	20	308
22		11		6760
23			7	215
24	8	1190	103	1260
25				144
26			13	394
27		10	11	389
28		7	23	671
29	6	8	13	646
30	9		11	662
31		6	22	706

単位ppm, 検出限度5ppm, 空欄:nd

No.	水	4%酢酸	20%エタノール	n-ヘプタン
32		10	19	532
33	11		30	272
34			18	717
35			23	633
36			30	886
37		6	38	595
38		14	24	595
39	12			54
40			8	15200
41		9	13	13800
42			10	13300
43		288	66	854
44	8	719	130	3790
45	16	72	40	4800
46			23	396
47	44	346	72	5180
48		12		450
49	15	9	6	518
50	8	6	18	793
51		24		307
52	8	12		229
53	16	32		165
54	13	34		156
55	6	13	6	26
56	11	17	6	349
57		38	15	830
58	14	34		
59				623
60	15	13		308
61	15	13		256
平均	4.8	68.2	20.2	1654

表4. 各食品疑似溶媒における紫外部吸収の有無

No.	蒸留水		4%酢酸		20%エタノール		n-ヘプタン	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1							++	
2							+	
3					+		+	
4							+	
5							++	
6							+	
7							+	
8							+	
9	+				+		+++	
10							+	
11	+						+	
12	+				++		+++	
13	+				++		+++	
14	+				++		+++	
15	++		+		++		++	
16	++		+		+		+++	
17	+	+	+		++	+	+++	
18							+++	
19	+						+++	
20							++	
21	+						+	
22							+++	
23							++	
24	++	+	++		++		+++	
25	+				+		+++	
26					+		+++	
27	++				+		++	
28							+	
29	+++				++		+++	
30	+				++		++	
31							+	

A:波長 190~210nm, B:310~320nm
 吸光度 0.1~0.3未満 +, 0.3~1.0未満 ++, 1.0以上 +++ 空欄:吸収無し

No.	蒸留水		4%酢酸		20%エタノール		n-ヘプタン	
	A	B	A	B	A	B	A	B
32	+				+		++	
33								
34	+						+	
35	+						+	
36	+				++		++	
37	++				++		+++	
38	+++				+		+++	
39							++	
40	+						+++	
41	+						+++	
42							+++	
43	++				++		+++	
44	++				++		+++	
45	++				++		+++	
46	++				++		+++	
47	++		++				++	
48	+						++	
49							+++	
50							+++	
51							+++	
52							+++	
53	++	++			++		++	++
54	++				++		++	++
55					+		++	++
56							+++	+++
57							+++	+++
58		+			+		+	+
59							++	++
60							+++	+++
61							+++	+++

表5. ゴム製品材質の元素分析

No.	C	O	N	Si	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	K	Ca	Cl	S	P	Al	Mg	Na
1	39	22		38	Tr	0.2	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	Tr	0.1
2	35	25		39	Tr	0.3	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	Tr	0.1
3	38	22		40	Tr		Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
4	38	22	Tr	40	Tr		Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
5	35	25		39	0.7	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	Tr	Tr
6	35	25		39	0.2	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	Tr	0.1
7	36	24		39	0.2	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	Tr	0.1
8	35	25		40	0.2	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	0.1
9	34	25		40		Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
10	35	25		40	0.2	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	Tr	0.1
11	33	27		40	0.2	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	Tr	0.1
12	58	20	1.4	10	3.7	0.1	Tr	Tr	0.3	Tr	0.1	Tr	0.5	Tr	0.1	4.0	
13	57	23		11	3.5	0.1	Tr	Tr	0.4	Tr	Tr	Tr	0.5	Tr	Tr	4.5	
14	49	28		13	3.9	0.1	Tr	Tr	0.6	Tr	Tr	Tr	0.5	Tr	0.1	5.4	
15	51	23		18	3.6	Tr	Tr	Tr	0.4	0.1	0.1	Tr	0.4	Tr	1.7	1.8	
16	68	15		5	Tr	0.6	Tr	Tr	0.8								
17	76	11		0.1	3.5	Tr			0.7	Tr	7.2	Tr	1.1	Tr	0.4	Tr	
18	96	2		0.1	1.4	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
19	94	3		0.1	1.5	Tr	Tr	Tr	Tr		1.3	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
20	77	10		13	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr
21	77	10		13	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr
22	97	2		Tr	0.5	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
23	90	9			0.3	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
24	83	7		0.2	Tr	0.2			0.6	Tr	8.3	Tr	1.3	Tr	Tr	Tr	
25	25	29		42	0.6											2.9	
26	24	27		44							0.2					4.2	
27	17	32		46												4.1	
28	40	20		40									0.1				
29	22	30		46												2.3	
30	44			54	1.2											1.1	
31	32	22		45													
32	33	21		46													
33	36	22		42							Tr				Tr		
34	39	21		41							Tr				Tr		
35	42	20		38													
36	37	22		41													
37	29	26		43												1.3	
38	26	26		46									0.1			1.8	
39	63	19		9	0.9	Tr			0.5		Tr		0.5		4.9	1.5	
40	100			0.2													
41	100																
42	91			5	0.2	Tr			0.4			0.2			3.0		
43	63	18		8	0.6	0.2			0.3	0.1	4.3	Tr	0.9	Tr	4.8	Tr	
44	84				3.0				0.7		12						
45	47	31		12	1.3	0.2			1.4		0.1				0.7	6.1	
46	61	17		17	0.8	0.1			0.3		Tr		0.6			2.4	
47	77			1	1.6				1.5	Tr	15	0.1	3.6		0.2		
48	37	23		40							Tr	Tr	Tr				
49	76	12		7	0.1	0.1			1.0	Tr	Tr	0.1	0.8		1.4	1.1	
50	35	23		41	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
51	27	36		19	6.5	0.3	Tr	Tr	1.9	Tr	Tr	0.2	0.5	Tr	Tr	8.6	
52	26	35		20	5.8	0.3	Tr	Tr	1.8	Tr	Tr	0.2	0.4	Tr	Tr	9.1	
53	42	29		14	6.1	0.3	Tr	Tr	1.6	Tr	Tr	Tr	0.9	Tr	Tr	5.9	
54	52	24		12	5.3	0.2	Tr	Tr	1.4	Tr	Tr	Tr	0.8	Tr	Tr	4.7	
55	39	30	1.4	14	6.7	0.3	Tr	Tr	1.8	Tr	Tr	Tr	0.7	Tr	Tr	5.8	
56	36	23		40	Tr	Tr	Tr	Tr		Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
57	87			11					1.2								
58	98			0.5					0.9	Tr	Tr		0.4		0.3		
59	37	25		38									0.1				
60	86	10		1					0.3	Tr	Tr	0.5	1.7	Tr	Tr	Tr	
61	99			0.1					Tr	Tr	Tr	Tr	0.5	Tr			

単位%, Tr:トレース0.1%未満, 空欄:蛍光X線発生なし

<その2>天然ゴム製器具中の残存化学物質に関する研究

分担研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
協力研究者 馬場 二夫 大阪市立環境科学研究所

A. 研究目的

ゴム製器具とは、天然ゴム、合成ゴム、それらのラテックス、ブレンド可能なゴムを2種類以上ブレンドしたゴム、プラスチックとの複合材等により製造された、食品に直接接触して使用される器具をいう。1970年代以降合成ゴムの製造が盛んとなり、シリコーンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、クロロプレングムなどの合成ゴムが多く使用されるようになってきた。しかし、天然ゴムはその触感、伸び、強靱さなどから、現在も広く使用されている。

天然ゴムはゴムの木 (*Hevea Brasiliensis*) の樹皮の内層の乳管組織中に存在する乳状液を、樹皮にタッピングを行うことにより流出させ、得られたラテックス液を乾燥固化して生ゴムとする。生ゴムはそのまま、または加硫剤及び加硫促進剤を加えて加硫し、さらに目的に応じて酸化防止剤、補強剤、充填剤などの配合剤を添加して製品が製造される。そのため、多種類の化学物質が天然ゴム製品中に残存する可能性がある。

しかし、天然ゴム製器具中に残存する化学物質やその溶出に関する報告は極めて少なく^{1)~3)}、その実態はほとんど明らかにされていない。

そこで、今年度は天然ゴム製器具について、製品中に残存する化学物質の検索を行い、残存物質を明らかにするとともに、それらの存在量及び溶出傾向を調べたので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

天然ゴム製乳首：3検体（ほ乳器用2検体、おしゃぶり用1検体）

天然ゴム製手袋：4検体

天然ゴム製パッキング：5検体（コーヒーメーカー用2検体、ビン替栓用2検体、飲料水用1検体）

ハム用ネット：1検体

2. 試薬

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT)、2,2-Methylenebis(4-methyl-6-*tert*-butyl-*p*-cresol) (Yoshinox 2246R)、2,2-Methylenebis(4-methyl-6-*tert*-butylphenol) (Yoshinox 425)、Di-*n*-butyl phthalate (DBP)、Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)、Stearic acid、Palmitic acid、Hexadecanoic acid amide (Palmitamide)、Octadecanoic acid amide (Steamide)、*cis*-13-Dococenic acid amide (Erucamide)、Hexacosane、2-Mercaptobenzothiazole (MBT)、Stigmasterol、 β -Sitosterol：東京化成工業製

Zinc dimethyldithiocarbamate (PZ)、Zinc diethyldithiocarbamate (EZ)、Zinc di-*n*-butyldithiocarbamate (BZ)：和光純薬工業製

シクロヘキサン、2-プロパノール、アセトニトリル：HPLC用、片山化学工業製

n-ヘキサン：残留農薬分析用、片山化学工業(株)製

エタノール、無水硫酸ナトリウム：残留農薬分析用、和光純薬工業(株)製

n-ヘプタン：試薬特級、和光純薬工業(株)製

水：MILLI-Q SP (Millipore社製)により製造した超純水。

フィルター：サンプレップ LCR13-LH、孔径0.5 μ m、直径13 mm、Millipore社製

3. 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)：ガスクロマトグラフ HP-6890 GC System、質量分析計 HP-5973 Mass Selective Detector 以上 Hewlett Packard 社製

恒温チャンバー：ST-120、タバイエスベック(株)社製

4. GC/MS測定条件

カラム：DB-1 (0.25 mm i.d. \times 5 m, 膜厚

0.1 μ m) J&W Scientific社製の長さ 30 m のカラムを 5 mに切断したもの。

カラム温度： 50°C→20°C/min→300°C

注入口温度： 250°C

キャリアガス： He、2.95 mL/min

注入量： 1 μ L、スプリットレス注入

インレット温度： 280°C

イオン化電圧： 70 eV

イオン加速電圧： 2.0 kV

測定モード： SCAN

MS測定範囲： m/z 40~550

5. 材質試験

試料を細切し、その0.5 gにシクロヘキサン-2-プロパノール(1:1)混液10 mLを加え、37°Cで一晩浸漬後ろ過した。この 5 mLを窒素気流下約 0.2 mLに濃縮し、50°Cのアセトニトリル約4.5 mLを加えて十分に攪拌した。室温でアセトニトリルを加え、5 mLに定容した後、その一部を孔径0.5 μ mのフィルターでろ過して試験溶液とし、GC/MSにより測定した。

6. 溶出試験

試料は縦1 cm、横1.5 cmの試験片とし、表面積及び重量を測定した。試験片 2枚(表面積約 6 cm²)は、あらかじめ試験温度に保った溶出溶媒6 mLに浸し、水及び20%エタノールを用いた場合には 60°Cで30分間、*n*-ヘプタンを用いた場合には 25°Cで60分間溶出試験を行った。

水及び20%エタノールによる溶出液は、*n*-ヘキサン2 mLで3回抽出し、*n*-ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、減圧下で濃縮して0.5 mLとして試験溶液とした。*n*-ヘプタンによる溶出液は、濃縮して0.5 mLとして試験溶液とした。試験溶液はGC/MSにより定量した。

C. 研究結果及び考察

1. 材質試験

天然ゴム製器具13検体について、材質試験を行った。試験結果を表 1 に、主な試料のGC/MSトータルイオンクロマトグラムを図 1 ~ 4 に示した。

1) 天然ゴム製乳首

天然ゴム製乳首 3 検体の試験を行った。酸

化防止剤は、乳首No.1からYoshinox 2246Rが 1,440 μ g/gと高濃度に検出されたほか、BHTが同じ検体から50 μ g/g検出された。また、可塑剤ではDBPが乳首No. 3から140 μ g/g、滑剤ではステアリン酸が全検体から440~1520 μ g/g、パルミチン酸が 1 検体から860 μ g/g、ステアミドが 1 検体から200 μ g/g、パルミタミドが 2 検体から50及び80 μ g/g検出された。一方、加硫促進剤はいずれの試料からも検出されなかった。

このように天然ゴム製乳首では酸化防止剤や滑剤が使用されていたが、加硫促進剤は検出されず、いずれの製品も加硫していない天然ゴムが使用されたものと推定された。

そのほかに、保持時間 9~11分に類似したマススペクトルを持つピーク群が検出された。このピーク群については 5) 材質中の未知化合物群の項で述べる。

2) 天然ゴム製手袋

天然ゴム製手袋 4 検体の試験を行った。最も残存量が多かったのは加硫促進剤で、全検体からジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛が2340~6570 μ g/g、2 検体からジエチルジチオカルバミン酸亜鉛が3010及び4560 μ g/g検出された。また、滑剤はステアリン酸が 1 検体から180 μ g/g、ステアミドが 2 検体から110及び140 μ g/g、パルミタミドが同じ 2 検体から60 μ g/gずつ検出された。一方、酸化防止剤及び可塑剤はいずれの試料からも検出されなかった。そのほか、多数の加硫促進剤に関連すると思われるピークが存在し、また全検体から保持時間 9~11分に天然ゴム製乳首と類似したピーク群が検出された。

このように手袋では加硫促進剤、とくにジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジエチルジチオカルバミン酸亜鉛が高頻度に使用され残存量も高かく、さらにそれらに関連する未知化合物も多数検出された。

3) 天然ゴム製パッキング

天然ゴム製パッキング 5 検体の試験を行った。NO. 1は飲料水用、No. 2及びNo. 3はコーヒーメーカー用、No. 4及びNo. 5はびん替え栓用であった。

酸化防止剤は、BHTが全検体から140~460 μ g/g検出されたほか、Irganox 1076が 2 検

体からいずれも50 $\mu\text{g/g}$ 、Yoshinox 2246Rが1検体から510 $\mu\text{g/g}$ 検出された。可塑剤では、DBPが2検体から80及び100 $\mu\text{g/g}$ 、DEHPが1検体から290 $\mu\text{g/g}$ 、滑剤ではNo. 2でパルミチン酸が960 $\mu\text{g/g}$ 、ステアリン酸が880 $\mu\text{g/g}$ 検出されたほか、1検体からエルカミドが70 $\mu\text{g/g}$ 検出された。加硫促進剤については、No. 1では2-メルカプトベンゾチアゾールが1960 $\mu\text{g/g}$ 、No. 2及びNo. 4ではジメチルジチオカルバミン酸亜鉛が980及び2460 $\mu\text{g/g}$ 検出された。そのほか、No. 3以外の4検体から、保持時間9～11分に天然ゴム製乳首と類似したピーク群が検出された。

このように天然ゴム製パッキングでは、酸化防止剤のBHTが全検体で使用されていた。また加硫促進剤が3検体から検出されたが、天然ゴム製手袋とは異なる種類であり、残存量も手袋より低かった。

4) ハム用ネット

ハム用ネット1検体の試験を行った。このネットは、天然ゴムを木綿で覆ってネット状にしたものであり、木綿部分を含んだまま試料とした。

この試料からは、酸化防止剤のYoshinox 425が2870 $\mu\text{g/g}$ と大量に検出されたほか、滑剤のパルミタミド及びステアミドが60及び100 $\mu\text{g/g}$ 検出された。一方、可塑剤や加硫促進剤は検出されなかった。そのほか、保持時間9～11分に天然ゴム製乳首と類似したピーク群が検出された。

ハム用ネットは1検体のみであったが、酸化防止剤の残存が極めて高濃度であった。

5) 材質中の未知化合物群

前述のように、天然ゴム製品13検体中パッキングNo. 3を除く12検体から、保持時間9～11分に類似したマススペクトルを持つピーク群が検出された。

これらのピークのマススペクトルについて詳細に検討したところ、NIST98ライブラリーにおいて、stigmasterol、 γ -sitosterolなど極めてよく一致するマススペクトルを持つ化合物が見出された。

そこで、標準品が市販されていた stigmasterol及び β -sitosterolを入手し、GC/MSにより測定を行ったところ、保持時間9.5分の

ピークは、stigmasterol標準品と保持時間、マススペクトルともに一致し、stigmasterolであることが確認された(図5)。12検体すべてに存在しており、残存量は40～410 $\mu\text{g/g}$ であった。

また、保持時間9.67分のピークは β -sitosterolの標準品と保持時間、マススペクトルともに一致し、 β -sitosterolであることが確認された(図6)。5検体から検出され、残存量は210～670 $\mu\text{g/g}$ であった。

一方、標準品は入手できなかったが、保持時間9.71分のピークは、NIST98ライブラリーの γ -sitosterolと極めてよく一致したマススペクトルを示しており、さらに直前の9.67分のピークが β -sitosterolであったことから、このピークは γ -sitosterolと推定された(図7)。12検体すべてに存在し、残存量は β -sitosterol相当で95～1450 $\mu\text{g/g}$ であった。

また、9.75分のピークはNIST98ライブラリーの3 β -stigmasta-5, 24(28)-dien-3-olと極めてよく一致したマススペクトルを示し、この化合物であると推定された(図8)。 β -sitosterolが検出されなかった6検体から検出され、残存量は β -sitosterol相当で310～800 $\mu\text{g/g}$ であった。

さらに、10.01分及び10.06分のピークも、3 β -24-methylene-9, 19-cyclolanostan-3-ol及び α -sitosterolと推定され、 β -sitosterol相当で前者は3検体から46～127 $\mu\text{g/g}$ 、後者は1検体から116 $\mu\text{g/g}$ 検出された。

保持時間9～11分に出現するその他の類似したマスマグメントを持つピーク群もステロイド類と推定された。これらのピークを β -sitosterol相当として定量したところ、定量限界以上であったのは、乳首No. 2の9.04分のピークが55 $\mu\text{g/g}$ 、手袋No. 2の8.98分のピークが100 $\mu\text{g/g}$ 、手袋No. 4の9.48分のピークが210 $\mu\text{g/g}$ であった。

同定及び推定された化合物は、いずれもステロイド骨格及び3位に水酸基をもつステロイドであり、植物中に広く分布している化合物である。このことから、これらのステロイド類は、ゴムの木で生成された天然成分であり、精製等の段階で除去されずに最終製品に残存したものと推察された。

天然ゴム製品中のステロール類は、構成する化合物により大きく2種類の存在パターンがみられた。1つは乳首3やパッキング類、ハム用ネットにみられ、 β -sitosterolが主化合物で数百 $\mu\text{g/g}$ 存在し、その1/3量程度の γ -sitosterolが共存するが、 3β -stigmasta-5,24(28)-dien-3-olは検出されなかった。一方、乳首1及び2、手袋類では、 β -sitosterolは存在せず、 γ -sitosterolが主化合物で610~1450 $\mu\text{g/g}$ 程度存在し、さらに 3β -stigmasta-5,24(28)-dien-3-olがその1/2~1/3程度存在した。これは、原料としたゴムの木の品種によるものと推察されたが、前者の方が総ステロール含有量が低かった。

天然ゴム製品のうちパッキングNo.3のみがステロール類を全く含有していなかった。この試料はコーヒーマーカーのパッキングで、材質表示はなく、赤外線吸収スペクトルにより天然ゴムと判別されていた。しかし、他の天然ゴム製品と比較して、ステロール類を全く含まないという大きな相違があることから、天然ゴムではなく合成イソプレンである可能性が高い。ポリイソプレンは天然ゴムの主成分であることから、両者の赤外吸収スペクトルや熱分解クロマトグラムによる識別は困難である。今回見出されたステロール類は天然ゴムとイソプレンゴム識別のための重要な指標になると考えられる。

2. 溶出試験

天然ゴム製乳首No.1及びNo.3、手袋No.1及びNo.2、パッキングNo.1及びNo.2について試験片を作成し、水及び20%エタノール60°C30分間、*n*-ヘプタン25°C60分間で溶出試験を行った。

乳首は、水及び20%エタノールではいずれの化合物の溶出も見られなかった。*n*-ヘプタンでは、乳首No.1から酸化防止剤のYoshinox 2246Rが40 $\mu\text{g/cm}^2$ 及びステロール類3 $\mu\text{g/cm}^2$ 、乳首No.3からは可塑剤のDBPが3 $\mu\text{g/cm}^2$ 溶出した。

手袋は水ではいずれの化合物の溶出もみられなかったが、20%エタノールでは手袋No.1から加硫促進剤のジエチルジチオカルバミン酸亜鉛が2 $\mu\text{g/cm}^2$ 検出された。*n*-ヘプタンで

は手袋No.1からジエチルジチオカルバミン酸亜鉛が70 $\mu\text{g/cm}^2$ 、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛が87 $\mu\text{g/cm}^2$ 、ステロール類が4 $\mu\text{g/cm}^2$ 、手袋No.2からはジブチルジチオカルバミン酸亜鉛が71 $\mu\text{g/cm}^2$ 、ステロール類が10 $\mu\text{g/cm}^2$ の溶出がみられた。

パッキングにおいても、水ではいずれの化合物の溶出もみられなかったが、20%エタノールではパッキングNo.2から加硫促進剤のジメチルジチオカルバミン酸亜鉛が3 $\mu\text{g/cm}^2$ 検出された。*n*-ヘプタンでは、パッキングNo.1から酸化防止剤のBHTが46 $\mu\text{g/cm}^2$ 、可塑剤のDBPが2 $\mu\text{g/cm}^2$ 、ステロール類が19 $\mu\text{g/cm}^2$ 、パッキングNo.2からは酸化防止剤のBHTが16 $\mu\text{g/cm}^2$ 、Yoshinox 2246Rが29 $\mu\text{g/cm}^2$ 、ステロール類が23 $\mu\text{g/cm}^2$ 検出された。しかし、加硫促進剤のジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及び2-メルカプトベンゾチアゾールの溶出は認められなかった。

以上のように、水による溶出試験ではいずれの化合物の溶出もみられなかったが、20%エタノールでは加硫促進剤のジメチルジチオカルバミン酸亜鉛やジエチルジチオカルバミン酸亜鉛の溶出がみられ、*n*-ヘプタンでは酸化防止剤のBHT、Yoshinox 2246R、加硫促進剤のジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、さらにステロール類などの溶出がみられた。

なお、滑剤のパルミチン酸、ステアリン酸、パルミタミド、ステアミド、エルカミドはいずれも検出されなかったが、定量限界が10~50 $\mu\text{g/cm}^2$ と高いためと考えられる。

D. 結論

天然ゴム製品中の残存化学物質を検索したところ、加硫促進剤のメルカプトベンゾイミダゾール、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、植物ステロールのstigmasterol、 β -sitosterolなどが残存することが明らかとなった。

加硫促進剤は発がん性等の報告はないが、残存量が極めて高く、また*n*-ヘプタンだけでなく20%エタノールでも溶出がみられたことから、脂肪性の食品だけでなく広範な食品に

移行する可能性がある。特に残存量が高かったのは手袋であるが、食品と直接接触して使用する場合には注意が必要であろう。

一方、植物ステロールの β -sitosterol や stigmasterol については、ヒト乳がん細胞 MCF-7 の増殖作用⁹⁾ や未成熟雌ラットの子宮を肥大させる⁹⁾ などのエストロゲン様作用が報告されている。しかし、これらの化合物は植物に広く分布しており、植物油やマーガリンなどの食品にもかなり含まれていることから、天然ゴム製品中の残存が特に問題になるとは思われない。しかし、これらの化合物の安全性に関する研究動向を見極める必要がある。

食品衛生法ではゴム製品における蒸発残留物の溶出試験は、油脂及び脂肪性食品の容器包装でも20%エタノール、また器具類は水を溶出溶媒としており、また基準値も60 ppmと定められているなど、プラスチック製品に比べてかなり緩い規制となっている。

今回の天然ゴム製品中の残存物質は食品衛生法上違反となるような事例はみられなかったが、加硫促進剤やステロール類など今後とも注意していく必要がある。

F. 参考文献

- 1) 馬場二夫、楠本一枝、水谷泰久：食衛誌. 20, 396~401 (1979).
- 2) 馬場二夫、斉藤 穰、福井弥生、谷口 繁、水谷泰久：食衛誌. 21, 32~36 (1980).
- 3) 福井弥生、馬場二夫、斉藤 穰、大宮季宏、谷口 繁：食衛誌. 21, 37~42 (1980).
- 4) Mellanen P., Petanen T. *et al.*: Toxicol. Appl. Pharmacol. 136, 381~388 (1996).
- 5) Baker V. A., Hepburn P. A. *et al.*: Food Chem. Toxicol. 37, 12-22 (1999).

G. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表 なし

表1 天然ゴム製器具材質中の化学物質残存量

化合物名	乳首			手袋			パッキング					ハム用	
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4	5	ネット
BHT	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	460	140	160	240	170	nd
Irganox 1076	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	50	nd	nd	nd	50	nd
Yoshinox 2246R	1440	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	510	nd	nd	nd	nd
Yoshinox 425	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2870
DBP	nd	nd	140	nd	nd	nd	nd	80	nd	nd	100	nd	nd
DEHP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	290	nd
Palmitic acid	nd	860	nd	nd	nd	nd	nd	nd	880	nd	nd	nd	nd
Stearic acid	440	1520	640	180	nd	nd	nd	nd	960	nd	nd	nd	nd
Palmitamide	50	80	nd	60	60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	60
Steamide	nd	200	nd	110	140	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	100
Erucamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	70	nd	nd	nd	nd	nd
Hexacosane	nd	60	nd	300	320	70	nd	nd	240	nd	240	220	60
MBT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1960	nd	nd	nd	nd	nd
PZ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	980	nd	2460	nd	nd
EZ	nd	nd	nd	3010	nd	4560	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BZ	nd	nd	nd	3910	6570	2340	2490	nd	nd	nd	nd	nd	nd
総ステロール	2030	2940	710	2600	2310	1120	1890	480	600	nd	1080	340	960

単位: $\mu\text{g/g}$, nd < 50 $\mu\text{g/g}$

DBP: Di-*n*-butyl phthalate, DEHP: Di-2-ethylhexyl phthalate, MBT: 2-Mercaptobenzothiazole

PZ: Zinc dimethyldithiocarbamate, EZ: Zinc diethyldithiocarbamate, BZ: Zinc di-*n*-butyldithiocarbamate

総ステロール: ステロール類の合計、 β -sitosterol相当で定量

表2 天然ゴム製器具材質中のステロール化合物

化合物名	乳首			手袋			パッキング					ハム用	
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4	5	ネット
Stigmasterol	260	400	110	400	410	150	200	80	90	nd	170	40	70
β -Sitosterol	nd	nd	430	nd	nd	nd	nd	290	380	nd	670	210	nd
γ -Sitosterol*	1110	1440	120	1450	1220	660	1100	110	130	nd	240	90	610
Stimasta-dien-ol*	540	800	nd	750	580	310	380	nd	nd	nd	nd	nd	280
Cyclolanostan-ol*	120	130	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
α -Sitosterol*	nd	120	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
その他	nd	50	nd	nd	100	nd	210	nd	nd	nd	nd	nd	nd
総ステロール	2030	2940	710	2600	2310	1120	1890	480	600	nd	1080	340	960

単位: μ g / g、 nd < 40 μ g / g

Sigmasta-dien-ol: 3 β -Stigmasta-5, 24(28)-dien-3-ol、Cyclolanostan-ol: 3 β -24-Methylene-9, 19-cyclolanostan-3-ol

* : 化合物名はNIST98ライブラリーからの推定、これらの残存量は β -sitosterol相当で定量

表3 天然ゴム製器具からの残留化学物質の溶出

試料	溶出溶媒	溶出条件	溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)									
			BHT	2246R	DBP	DEHP	PZ	EZ	BZ	ステロール類		
乳首 1	水	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -heptane	25°C 60min	nd	40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3
乳首 3	水	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -heptane	25°C 60min	nd	nd	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
手袋 1	水	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd
	<i>n</i> -heptane	25°C 60min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	70	87	nd	4
手袋 2	水	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -heptane	25°C 60min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	71	nd	10
パッキング 1	水	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -heptane	25°C 60min	46	nd	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19
パッキング 2	水	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30min	nd	nd	nd	nd	3	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -heptane	25°C 60min	16	29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	23

nd < 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

2246R: Yoshinox 2246R, PZ: Zinc dimethyldithiocarbamate, EZ: Zinc diethyldithiocarbamate

BZ: Zinc di-*n*-butyldithiocarbamate, ステロール類: ステロール類の合計、 β -sitosterol相当で定量

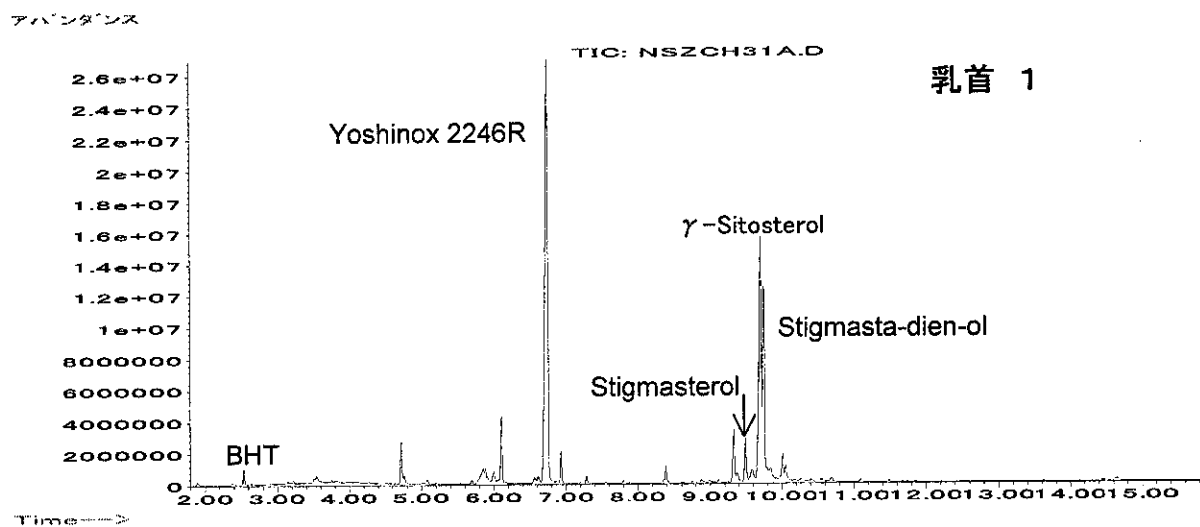


図1 乳首1のGC/MSトータルイオンクロマトグラム

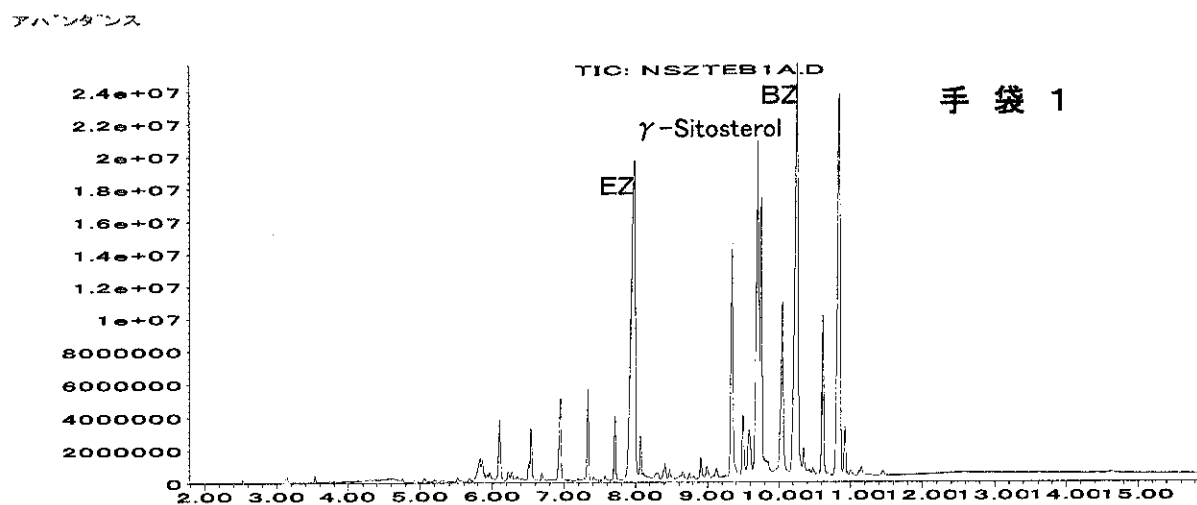


図2 手袋1のGC/MSトータルイオンクロマトグラム

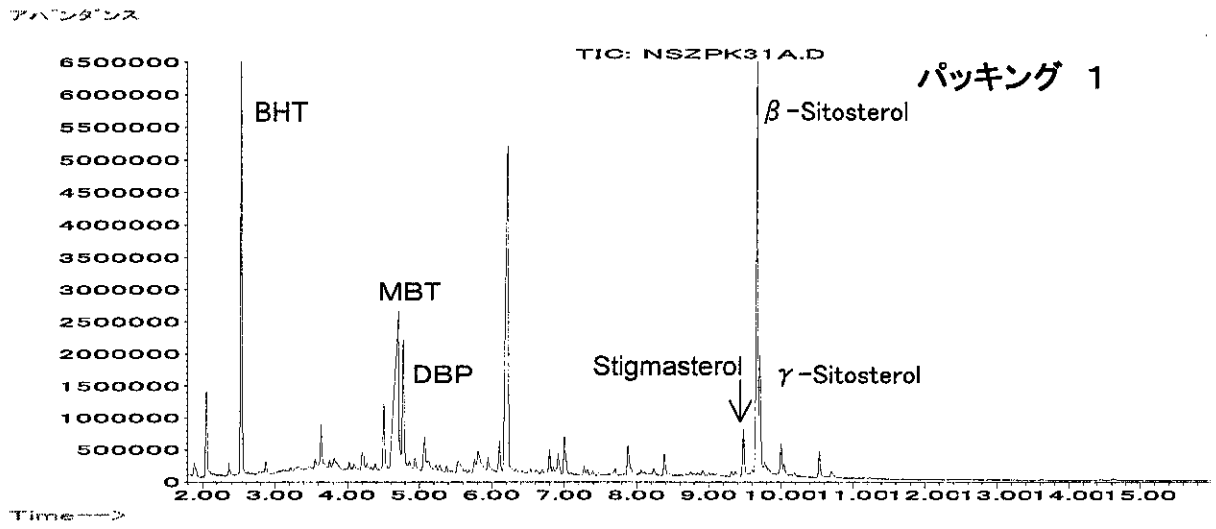


図3 パッキング1のGC/MSトータルイオンクロマトグラム

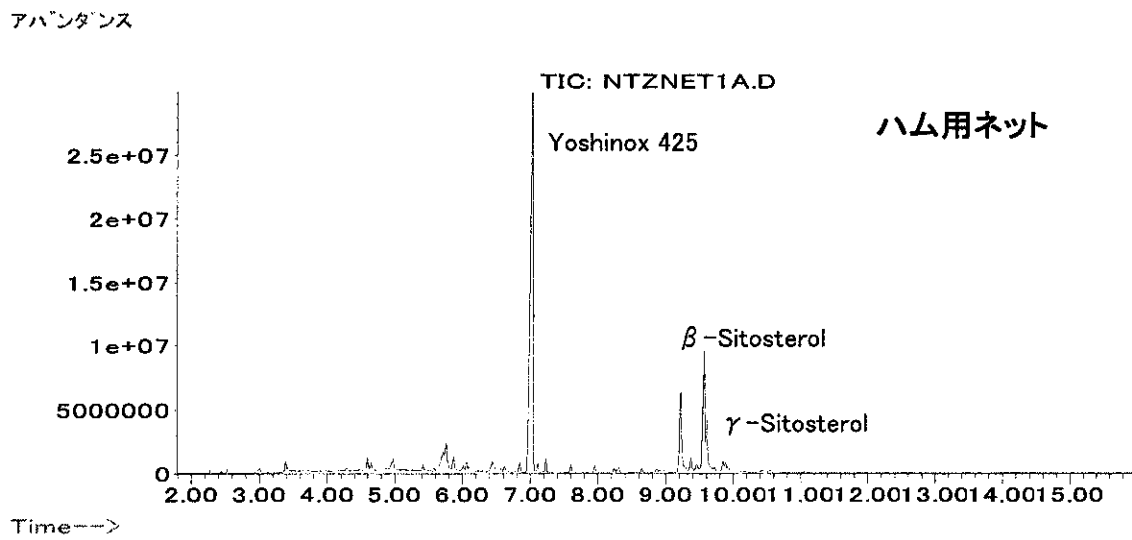


図4 ハム用ネットのGC/MSトータルイオンクロマトグラム

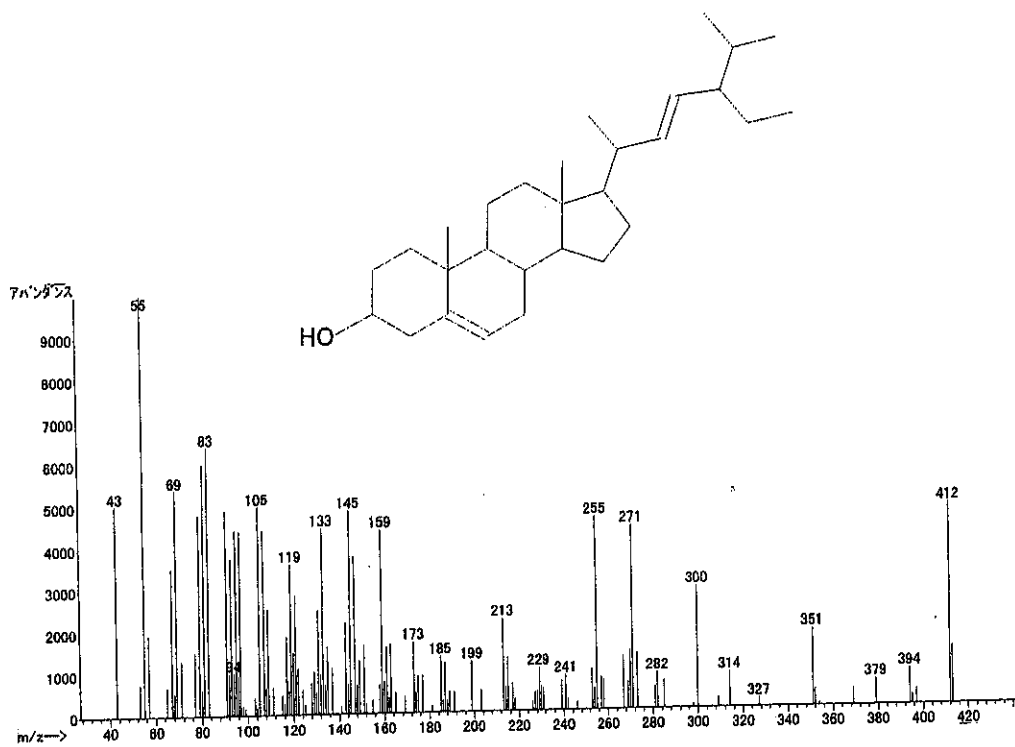


図5 Stigmasterol のマススペクトル及び化学構造

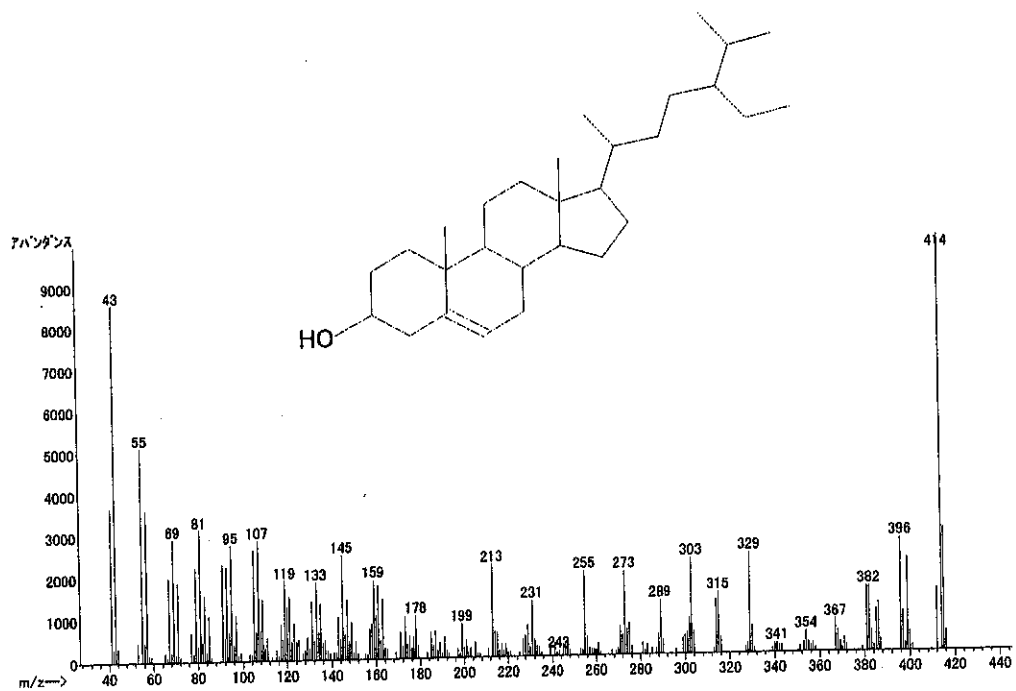


図6 β -Sitosterol のマススペクトル及び化学構造

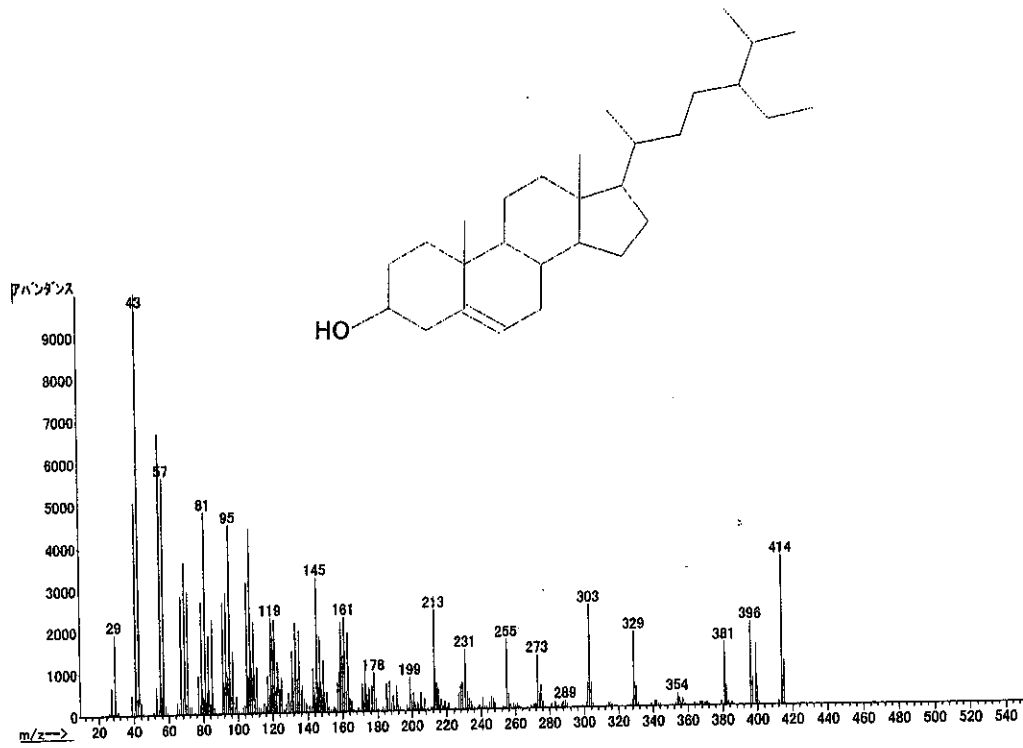


図7 γ -Sitosterol のマススペクトル及び化学構造

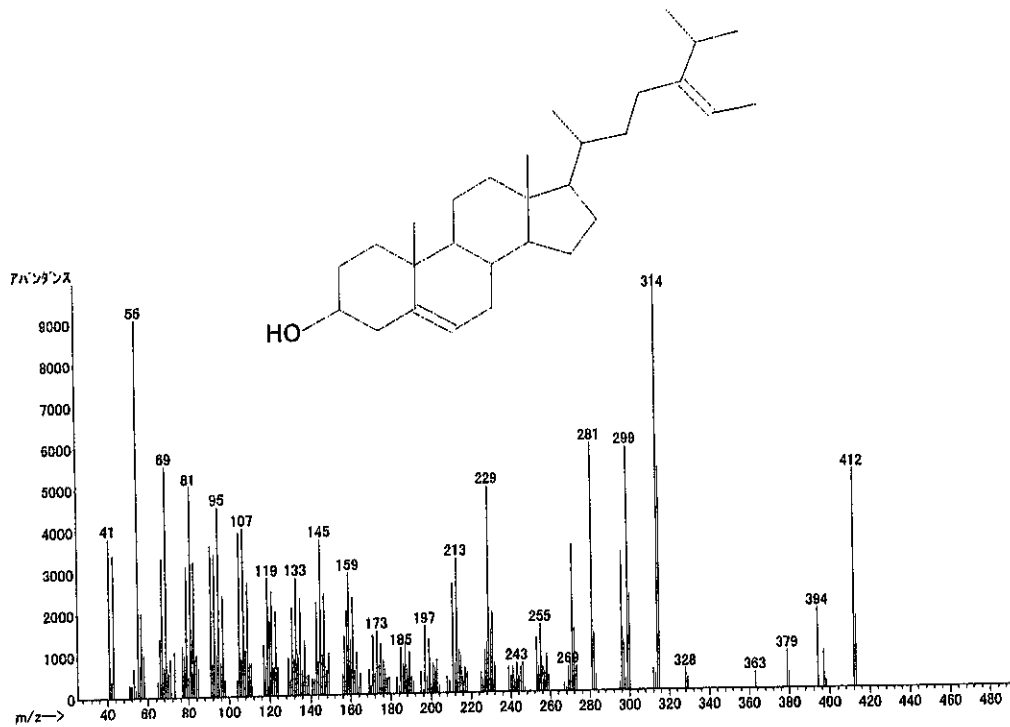


図8 3β -Stigmasta-5,24(28)-dien-3-ol のマススペクトル及び化学構造

平成11年度 厚生科学研究報告書

既存添加物の規格化に関する調査研究

日本食品添加物協会

小見 邦雄