

格より十分に低かった。手袋は食品との接触時間が短いため、食品衛生上問題はないであろう。

食品衛生法の蒸発残留物試験の規格は、洗浄した試料を用いゴム製の器具類では水60°C 30分溶出で60 ppm以下と定められている。今回調査した試料は全てこの基準に合格しているが、4%酢酸で60 ppmを超える製品もある。手袋は酸性の食品と接触して使用されることもあるなど、一般に器具類も各種食品と接触して使用されることから、容器包装と同様に対象となる食品に対応した食品疑似溶媒を用いて試験を行う必要があると考える。

E. 結 論

ニトリルゴム製手袋は、蒸発残留物、金属、添加剤などにおいて、製品毎に大きな差が見られた。なかでも約半数の製品で、4%酢酸溶出液の蒸発残留物、亜鉛及びカルシウム量が高かった。また、溶出した添加剤のうち最も高濃度で高頻度であったのは、加硫促進剤であった。検出されたジチオカーバメート系のEZ及びBZは、ニトロソアミンの前駆体を産生することが知られている。

一方、発がん物質であるアクリロニトリルモノマーの残存量は0.40~0.94 ppmであり、米国におけるAS及びABS樹脂の規制値よりもはるかに低かった。

今回調査を行ったニトリルゴム手袋は蒸発残留物及び溶出金属は食品衛生法に適合していたが、4%酢酸溶出では高い蒸発残留物を示すものがあり、器具類の溶出試験に使用する溶媒については、水のみではなく対象食品に対応するような検討が必要と考える。

F. 文 献

- 1) 河村葉子、互井千恵子、前原玉枝、山田隆、ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン製品中の残存添加剤、食品衛生学雑誌、40、274-284 (1999)
- 2) 河村葉子、前原玉枝、和久井千世子、山田隆、ポリ塩化ビニル製手袋からの可塑剤及びノニルフェノールの溶出、食品衛生学雑誌、41、330-334 (2000)
- 3) 津村ゆかり、石光進、中村優美子、吉井公彦、岡田舞、外海泰秀、GC/MS(SIM)による食品中のフタル酸エステル類11種類及びアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)の同時分析、41、254-260 (2000)
- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知“塩化ビニル製手袋の食品への使用について”平成12年6月14日、衛化第31号
- 5) 河村葉子、中島明子、前原玉枝、山田隆、米谷民雄、食品用天然ゴム製品中の残留物質、食品衛生学雑誌 (2001) 印刷中
- 6) Thiess A.M., Frentzel-Beyme R., Link R., Wild H., Mortality study of in chemical of various industries exposed to acrylonitrile, Zentralbl.Arbeitsmed. 30, 259-267 (1980)
- 7) Benn T., Osborne K., Mortality of United Kingdom acrylonitrile workers - an extended and updated study, Scand. J. Work Environ. Health, 24 (Suppl.2), 17-24 (1998)

表 1. ニトリルゴム製手袋における蒸発残留物量

試料	未洗浄				洗浄済み			
	水	20%エタノール	4%酢酸	ヘプタン	水	20%エタノール	4%酢酸	ヘプタン
1	4.6	6.4	8.0	4.8	0.5	2.1	2.6	3.4
2	5.1	9.6	64	9.0	5.3	4.9	58	7.3
3	13	25	15	20	2.2	13	0.5	3.1
4	5.7	8.8	6.2	13	6.2	5.5	2.8	4.1
5 ⁿ⁾	22	18	140	13	5.3	7.2	91	18
6 ⁿ⁾	45	56	97	11	8.9	14	60	15
7	15	16	25	7.0	9.3	3.0	11	0.1

単位: ppm, ⁿ⁾: パウダー付き試料

表 2. ニトリルゴム製手袋からの金属類の溶出

試料	Al	Ca	Cu	Mg	S	Si	Zn	Cd	Pb
1	nd	1.19	nd	nd	nd	nd	0.92	nd	nd
2	0.28	15.3	nd	1.56	3.08	nd	13.3	nd	nd
3	nd	1.00	2.27	nd	1.53	0.39	1.13	nd	nd
4	0.18	0.50	2.25	nd	nd	0.76	1.06	nd	nd
5	0.19	12.3	nd	nd	2.16	1.07	11.5	nd	nd
6	nd	14.1	nd	nd	2.14	1.28	11.5	nd	nd
7	0.55	7.68	nd	nd	1.34	1.55	0.73	nd	nd

単位: ppm, nd < 0.1 ppm, 溶出条件: 4%酢酸 60℃ 30分.

表 3. ニトリルゴム製手袋からの添加剤等の溶出

試料	可塑剤				酸化防止剤				加硫促進剤		その他		
	DEHP	DINP	DEHA	DINA	BHT	AO-40	168	1076	EZ	BZ	DtBP	TPDB	TtBB(?)
1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.03	0.84	1.40	0.80
3	nd	nd	nd	nd	0.20	2.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4	nd	nd	nd	nd	0.85	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8.37	4.20	nd	nd	nd
6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.06	nd	nd	nd
7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.68	nd	nd	nd

単位: ppm, nd < 0.1 ppm, 溶出条件: ヘプタン 25℃ 60分.

表 4. ニトリルゴム手袋から溶出した未知化合物

試料	未知化合物	保持時間 (min)	ピーク面積 ($\times 10^3$)	主なフラグメントイオン (m/z)		
1	UK2	4.24	2460	64 (100)	256 (75)	128 (43)
	UK14	10.54	417	460 (100)	461 (45)	445 (54)
2	UK3	3.82	1080	191 (100)	192 (42)	57 (4)
	UK5	5.02	309	247 (100)	248 (19)	57 (14)
3	UK1	3.03	2060	177 (100)	191 (60)	248 (59)
	UK13	8.76	1120	247 (100)	175 (65)	161 (56)
4	UK1	3.03	3370	177 (100)	191 (68)	248 (63)
	UK8	6.32	1090	287 (100)	302 (75)	209 (32)
	UK9	6.39	1860	287 (100)	302 (65)	209 (26)
	UK10	6.69	4430	287 (100)	302 (72)	209 (33)
	UK11	8.51	3680	391 (100)	406 (72)	105 (45)
	UK12	8.58	6140	391 (100)	406 (68)	105 (37)
5	UK1	3.03	534	177 (100)	191 (60)	248 (59)
	UK4	3.98	1030	247 (100)	248 (19)	57 (16)
	UK5	5.03	589	247 (100)	248 (18)	57 (11)
	UK6	5.13	2980	303 (100)	304 (23)	57 (17)
6	UK1	3.03	1250	177 (100)	191 (60)	248 (59)
	UK4	3.98	1240	247 (100)	248 (19)	57 (16)
	UK5	5.03	6230	247 (100)	248 (19)	57 (11)
	UK6	5.14	3150	303 (100)	304 (23)	57 (14)
7	UK1	3.03	428	177 (100)	191 (60)	248 (59)
	UK4	3.98	3160	247 (100)	248 (19)	57 (16)
	UK5	5.03	1210	247 (100)	248 (19)	57 (11)
	UK6	5.14	7490	303 (100)	304 (23)	57 (14)
	UK7	6.22	304	359 (100)	360 (30)	57 (24)

溶出条件: ヘプタン 25°C 60分, (): ベースピークを100とした時の相対強度

表 5. ニトリルゴム製使い捨て手袋中のアクリロニトリル残存量

試料	アクリロニトリル(ppm)
1	0.60
2	0.60
3	0.86
4	0.40
5	0.94
6	0.80
7	0.74

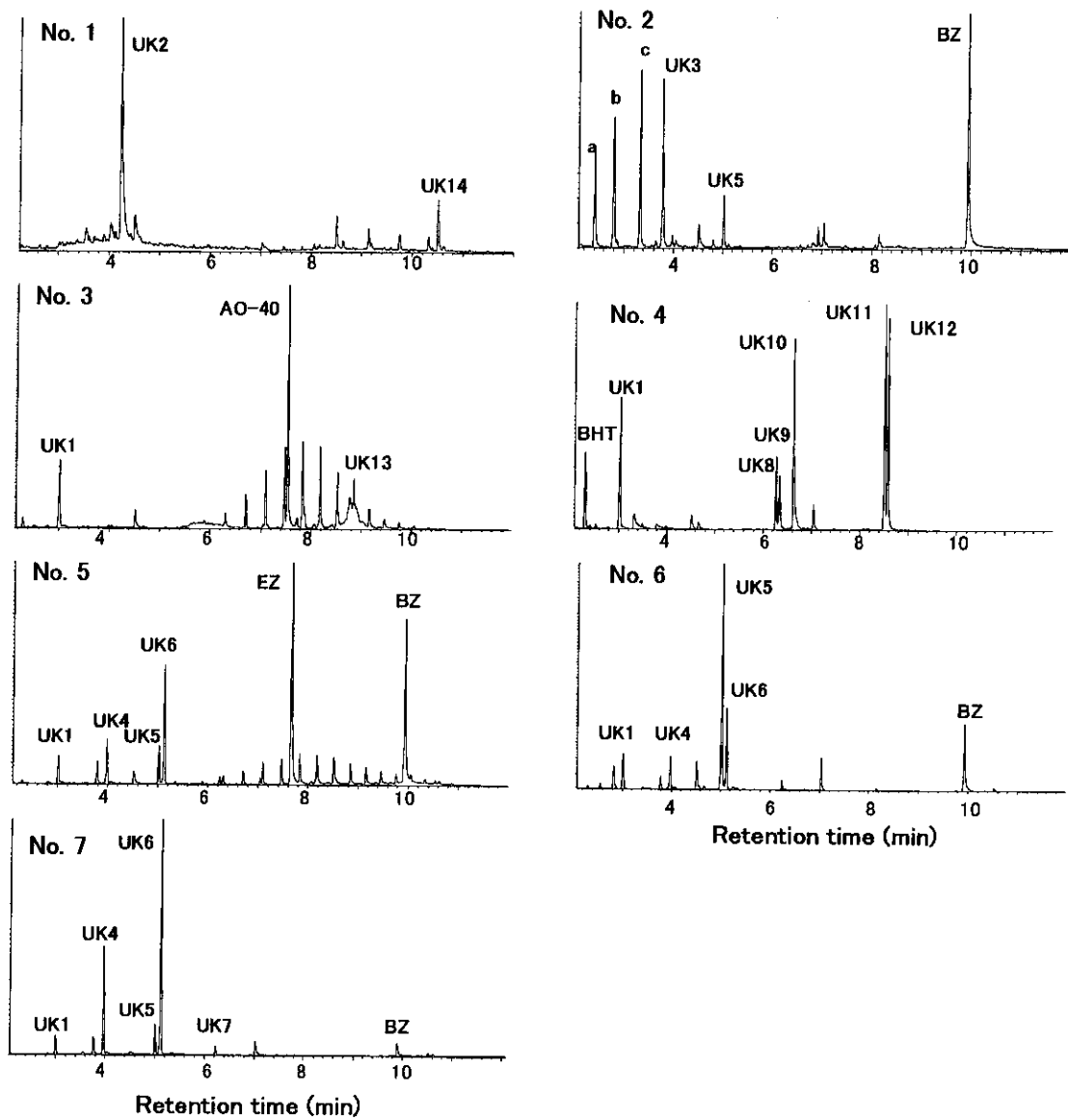


図1 ニトリルゴム手袋溶出物(*n*-ヘプタン25°C60分間)のGC/MS/
トータルイオンクロマトグラム

a: di-*tert*-butylphenol, b: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentaediol-diisobutyrate
c: 1,3,5-tri-*tert*-buthylbenzene類似物

＜その2＞ゴム製品に含有される内分泌かく乱物質に関する研究

研究協力者 尾崎麻子 大阪市立環境科学研究所

研究協力者 馬場二夫 東大阪短期大学

似溶媒への移行性について検討を行った。

A. 研究目的

ゴム製品は、加工の際に加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、充填剤等が使用される。これらのうち老化防止剤は、熱、光、酸素等による劣化を防ぎ、ゴムの品質を長く保つために必須であり、アミン系、フェノール系、その他（硫黄系、リン系、ワックス類）に分類される。

フェノール系老化防止剤は、アミン系に比べ効果はやや劣るものの、アミン系が着色系であるのに対しフェノール系は着色性がないという特色がある。リン系老化防止剤としてゴムに用いられているのはトリス（ノニルフェニル）ホスファイトのみで、非汚染性合成ゴムの安定剤として、フェノール系老化防止剤と併用されている¹⁾。

アルキルフェノールとビスフェノールAは、内分泌かく乱作用が疑われる物質として環境庁によりリストアップされている²⁾。アルキルフェノールとビスフェノールAはそれ自身が老化防止剤としてゴムに添加されることはないが、フェノール系老化防止剤やリン系老化防止剤であるトリス（ノニルフェニル）ホスファイトが分解してこれらを生成する可能性が考えられる。ゴム製品に含有される内分泌かく乱物質について検討した報告は極めて少ない。

そこで我々は、ゴム製品を対象に、アルキルフェノール 3 種類[*p*-*t*-ブチルフェノール (PTBP), *p*-*t*-オクチルフェノール (PTOP), 4-ノニルフェノール (NP)]及びビスフェノールA (BPA) について材質中の含有の有無を調べ、また、含有していたゴム製品についてはそれら含有化合物の食品擬

B. 研究方法

1. 試料

食品関係（ヘラ、パッキン等）のゴム製品 32 試料、乳幼児関係（乳首、歯がため等）のゴム製品 14 試料、その他（ホース、風船等）のゴム製品 14 試料の計 60 試料を対象とした。いずれも市販品を購入した。

2. 試薬

p-*t*-ブチルフェノール (PTBP)、*p*-*t*-オクチルフェノール (PTOP)、4-ノニルフェノール、ビスフェノールA (BPA)：試薬特級、和光純薬工業(株)製

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、メタノール、エタノール：残留農薬試験用（1000 倍濃縮検定品）、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

Sep-Pak Plus Florisil カートリッジ：Waters 製

GL-Pak PLS-2、脱水用無水硫酸ナトリウム Bond Elut Jr：GL Sciences 製

3. 装置

熱分解ガスクロマトグラフ FID 付き：熱分解装置；日本分析工業(株)製キュリーポイント JHP-2、ガスクロマトグラフ；島津製作所製 GC-14AH

ガスクロマトグラフ 質量分析計 (GC/MS)：フィニガンマット社製 ITS-40

4. 熱分解 GC 条件

熱分解温度：590℃

熱分解時間：2 秒

カラム：DB-1 (0.25mm i.d. × 30m, 膜厚 0.25 μm), J & W Scientific 社製

カラム温度:50°C (1分)→10°C/分→280°C (5分)

注入口温度:200°C

5. GC/MS 測定条件

カラム:DB-1 (0.25mm i. d. ×30m, 膜厚 0.25 μm), J & W Scientific 社製

カラム温度:50°C (1分)→10°C/分→280°C (5分)

注入口温度:280°C

トランスファーライン温度:280°C

イオン化モード:EI, イオン化電圧:70eV

注入量:1 μL, 測定モード:SCAN

定性定量イオン:PTBP, PTPP 及び NP; m/z 107, 135, BPA; m/z 119, 213

6. 材質判別

熱分解 GC(PyGC)を用い、試料を熱分解し得られた生成物のガスクロマトグラフを、同様に操作した標準品(イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム)と比較し、材質を判別した。

7. 材質試験

試料を2~3mmに細切し、その1gにアセトン10mLを加え、40°Cで24時間抽出した。抽出液をヘキサンに転溶後、1mLをSep-Pak Plusフロリジルに負荷し、ヘキサンで洗浄した後50%アセトン/ヘキサンで溶離させた。2mLにメスアップし、GC/MSにより測定した。

8. 溶出試験

NPを含有していた8試料について、溶出試験を行った。ハムネットは綿糸を含む2g/100mLで溶出を行い、それ以外のゴム製品は表面積1cm²あたり溶出液が2mLになるように溶出を行った。水溶出液は0.1N HCl水溶液を加えpHを3.5に調節し、20%エタノール溶出液は水で希釈し10%エタノール

水溶液にした後、予めジクロロメタン、メタノール、水でコンディショニングを行ったGL-Pak PLS-2に負荷し水で洗浄した後、遠心(3000rpm, 10分)を行い脱水した。ついで無水硫酸ナトリウムBond Elut Jrに連結し、ジクロロメタンで溶離させ2mLに定容したものをGC/MSで測定した。

C. 研究結果および考察

1. 材質判別

材質判別の結果を表1に示した。シリコーンゴムとイソプレンゴム(天然もしくは合成ゴム; NR(IR))が多く、それぞれ全体の33%及び30%を占めていた。これは金子らの報告とよく一致した結果であった³⁾。シリコーンゴムは他のゴムに比べ耐熱性・耐寒性・耐候性・耐薬品性・耐水性・耐油性が優れているため、またイソプレンゴムは安価であるため、このように多用されているものと考えられる。他の製品の材質はスチレンブタジエンゴム(SBR)、NR(IR)とSBRのブレンドゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブチルゴム、エラストマー等であった。2試料については材質表示もなく、いずれの標準品とも合致しなかった。

2. 材質試験

シリコーンゴム製品20試料については表2に、シリコーンゴムを除くゴム製品40試料については表3に結果を示した。ゴムには有機・無機の添加剤を数多く加えるのが通常であるが、シリコーンゴムは他のゴムに比較して添加剤の使用が少ないため、このように分類を行った。

全60試料のうち、3試料からPTOPが2.2~37 μg/g、15試料からNPが2.6~513 μg/g検出された。PTBP及びBPAは全ての試料から検出されなかった。図1に、NPが比較的高いレベル(439 μg/g)で含有されていたアイストレーのトータルクロマトグラムとマスクロマトグラムを示した。材質判別

に見ると、PTOP 及び NP が検出されたほとんどの試料はシリコーンゴム以外のゴム製品であり（検出率 38%）、シリコーンゴムは 2 試料から NP が 3.9 及び 4.7 $\mu\text{g/g}$ 検出されたのみ（検出率 10%）で含有量も少なかった。したがって、PTBP や NP を生成し得る添加剤は、他の材質のゴムに比べてシリコーンゴムへは使用されないか、もしくは添加量が少ないことが示唆された。

また、ゴム試料を食品関係、乳幼児が口に入れる可能性のある乳幼児関係、その他の 3 つに分類し、PTBP 及び NP の検出率を図 2 に示した。材質に関わらず、乳幼児関係のゴム製品からは測定対象物質はいずれも検出されなかった。これは乳幼児関係の製品ではメーカーが添加剤に対して注意を払っているためと考えられた。それに対して、食品関係及びその他の用途のゴムにおける PTBP 及び NP の検出率はそれぞれ 34% 及び 46% で、その中でも NP はそれぞれ 31% 及び 39% と高い値を示した。

3. 溶出試験

溶出試験は材質に NP を含有していた食品関係のゴム製品 8 試料（アイストレー、ハム用ネット、パッキン 2 試料、ヘラ 2 試料、ミニケーキヘラ、ワイン真空保存器具）について、表 4 に示した条件で行った。溶出試験の結果を図 3 に示す。

ヘラ類の *n*-ヘプタンを用いた時の溶出量が最も多く、0.83~1.52 $\mu\text{g/mL}$ であった。水と *n*-ヘプタンの両方について溶出試験を行った 6 試料中 5 試料において、水を用いた時よりも、*n*-ヘプタンを用いた場合の溶出量が多かった。パッキン A は、材質に含有されていた NP 量が 8 試料の中で最も低く、水及び *n*-ヘプタンの両方で溶出が見られなかった。アイストレーにおいては、60℃で 30 分溶出させた際の溶出量は、0℃で 24 時間溶出のおよそ 2 倍となった。また、0℃という低温状態でも NP が溶出することが明

らかになった。

材質試験と溶出試験の結果より、ゴム製品材質に含有される NP がどの程度食品擬似溶媒へ移行するか（移行率）を求め、表 5 に示した。水溶出の移行率は 0~0.06%（平均 0.03%）、20%エタノール溶出の移行率は 0.7%、*n*-ヘプタン溶出の移行率は 0~18%（平均 6.6%）であった。それぞれの食品擬似溶媒で移行率を平均値で比較すると、*n*-ヘプタン>20%エタノール>水となり、*n*-ヘプタンを用いた時の移行率は、平均で水を用いた時の約 220 倍となった。

D. 結論

ゴム製品全 60 試料のうち、PTOP は 3 試料（2.2~37 $\mu\text{g/g}$ ）、NP は 15 試料（2.6~513 $\mu\text{g/g}$ ）に含有が確認された。PTBP と BPA はいずれの試料においても検出されなかった。PTOP 及び NP を含有していたほとんどの試料の材質はシリコーンゴム以外のゴムであり、シリコーンゴムからは NP が 2 試料から 3.9 及び 4.7 $\mu\text{g/g}$ の検出されたのみで含有量も少ないものであった。

河村らは、プラスチック製の食品関係の器具・容器包装及び玩具に含有される NP は、酸化防止剤として添加されたトリス（ノニルフェニル）ホスファイトが分解して生成したものであることを報告している⁴⁾。ゴム製品にもトリス（ノニルフェニル）ホスファイトがリン系老化防止剤として用いられることから、今回検出された NP についても、トリス（ノニルフェニル）ホスファイトが由来となった可能性が高いと考えられる。

乳首などの乳幼児関係のゴム製品は、材質に関わらず、今回測定対象としたアルキルフェノール及びビスフェノール A は全く検出されなかった。これらの製品については、メーカーが使用する添加剤に配慮しているためではないかと考えられた。

NP を含有していた食品関係のゴム製品 8 試料について、食品擬似溶媒を用いた溶出試験を行った結果、*n*-ヘプタンによる溶出が最も高く、材質からの移行率は平均 6.6% であった。これは水溶出の移行率の約 220 倍であった。これより、材質や含有量が同じでも、接触する食品の種類によって移行量に変動があることが示唆された。

今回の調査では、NP の検出率が高く、全ゴム製品の 1/4 から検出された。NP の内分泌かく乱作用は、実験動物や培養細胞を用いて数多く試験されており、NP のエストロゲン作用は β -エストラジオールの 1,000~300,000 分の 1 と報告されている⁵⁾。さらに、NP に蓄積性がないことより、成人の場合は暴露による内分泌系の影響は考えられないとも言われている⁵⁾。しかし、NP を含有する食品関係のゴム製品を用い調理した食品によって、妊婦（胎児）や幼児が暴露することも十分に考えられる。胎児や幼児が内分泌かく乱物質に対し感受性が高いことから、乳幼児用のゴム製品だけでなく、食品関係のゴム製品、特に油脂性食品に接して使用されるヘラやパッキン等のゴム製品に関しても、NP を生成しない添加剤への代替が望まれる。

E. 文 献

1. 渡邊隆、平田靖：ゴム用添加剤活用技術、工業調査会（2000）
2. 環境庁：外因性内分泌かく乱化学物質問題に関する中間報告（1997）
3. 金子令子、船山恵市、渡辺悠二：厚生科学研究報告書（2000）
4. 河村葉子、前原玉枝、飯島広代、山田隆：日本食品衛生学雑誌、41(3), 212-218（2000）
5. 長谷川隆一、小泉睦子、広瀬明彦、前川昭彦：日本食品化学学会誌、7(1), 1-9（2000）

表1 ゴム製品の材質判別結果

試料	材質表示	材質判別
アイストレー	合成ゴム	SBR
水栓補正パーツ	表示なし	NR (IR)
手袋	NBR	NBR
手袋	NR	NR (IR)
手袋	NR	NR (IR)
手袋	NR	NR (IR)
手袋	NR	NR (IR)
パツキン	シリコーンゴム	シリコーンゴム
パツキン	シリコーンゴム	シリコーンゴム
パツキン	表示なし	シリコーンゴム
パツキン	表示なし	シリコーンゴム
パツキン	表示なし	シリコーンゴム
パツキン	表示なし	シリコーンゴム
パツキン	表示なし	シリコーンゴム
パツキン	表示なし	シリコーンゴム
パツキン	EPR	EPR
パツキン	表示なし	NR (IR)
パツキン	表示なし	NR (IR)
パツキン	表示なし	NR(IR)/SBR
パツキン	表示なし	NR(IR)/NBR
パツキン	表示なし	NBR
パツキン	表示なし	—
パツキン	シリコーンゴム	シリコーンゴム
パツキン	シリコーンゴム	シリコーンゴム
パツキン	シリコーンゴム	シリコーンゴム
パツキン	シリコーンゴム	シリコーンゴム
パツキン	表示なし	NR(IR)/SBR
パツキン	表示なし	NR(IR)/SBR
ミニケーキヘラ	エラストマー	—
ワイン真空保存器具	エポブリン	SBR

試料	材質表示	材質判別
コップ	シリコーンゴム	シリコーンゴム
スプーン	シリコーンゴム	シリコーンゴム
ソフトストロー	スチレンイノブレン共重 合樹脂	—
乳首	シリコーンゴム	シリコーンゴム
乳首	シリコーンゴム	シリコーンゴム
乳首	シリコーンゴム	シリコーンゴム
乳首	シリコーンゴム	シリコーンゴム
乳首	イノブレンゴム	NR (IR)
乳首	イノブレンゴム	NR (IR)
乳首	NR	NR (IR)
乳首	スチレンイノブレン共重 合樹脂	—
乳首	ステレオゴム	NR (IR)
乳頭保護器	スチレンイノブレン共重 合樹脂	—
菌固め	スチレンエチレンプロピ レン共重合樹脂	—
菌固め	表示なし	—
ゴムシート	表示なし	CR
栓	IIR	IIR
栓	表示なし	IIR
栓	表示なし	IIR
栓	表示なし	NR (IR)
パツキン	表示なし	SBR
パツキン	表示なし	SBR
風船	表示なし	NR (IR)
風船	表示なし	NR (IR)
ホース	表示なし	—
ホース	表示なし	NR (IR)
輪ゴム	表示なし	NR (IR)
輪ゴム	表示なし	NR (IR)
輪ゴム	表示なし	NR (IR)

NR: 天然ゴム, NR(IR): 天然ゴムもしくはイノブレンゴム, SBR: スチレンブタジエンゴム, NBR: アクリロニトリルブタジエンゴム, EPR: エチレンプロピレンゴム, CR: クロロブレンゴム.

表2 シリコーンゴム製のゴム製品材質中のアルキルフェノールおよびビスフェノールA

試料	分類	PTBP	PTOP	NP	BPA
コップ	乳幼児	ND	ND	ND	ND
スプーン	乳幼児	ND	ND	ND	ND
乳首-1	乳幼児	ND	ND	ND	ND
乳首-2	乳幼児	ND	ND	ND	ND
乳首-3	乳幼児	ND	ND	ND	ND
乳首-4	乳幼児	ND	ND	ND	ND
パッキン-1	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-2	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-3	食品	ND	ND	3.9	ND
パッキン-4	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-5	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-6	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-7	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-8	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-9	食品	ND	ND	4.7	ND
ヘラ-1	食品	ND	ND	ND	ND
ヘラ-2	食品	ND	ND	ND	ND
ヘラ-3	食品	ND	ND	ND	ND
ヘラ-4	食品	ND	ND	ND	ND
ヘラ-5	食品	ND	ND	ND	ND

単位: $\mu\text{g/g}$

ND: 定量下限値未満; $<1\mu\text{g/g}$

PTBP: *p-t*-ブチルフェノール、PTOP: *p-t*-オクチルフェノール、NP: ノニルフェノール、BPA: ビスフェノールA

表3 シリコーンゴムを除くゴム製品材質中のアルキルフェノールおよびビスフェノールA

試料	分類	PTBP	PTOP	NP	BPA
アイストレー	食品	ND	2.2	439	ND
ゴムシート	その他	ND	ND	2.6	ND
水栓補正パーツ	食品	ND	ND	ND	ND
栓-1	その他	ND	ND	ND	ND
栓-2	その他	ND	ND	ND	ND
栓-3	その他	ND	ND	ND	ND
栓-4	その他	ND	ND	ND	ND
ソフトストロー	乳幼児	ND	ND	ND	ND
乳首-5	乳幼児	ND	ND	ND	ND
乳首-6	乳幼児	ND	ND	ND	ND
乳首-7	乳幼児	ND	ND	ND	ND
乳首-8	乳幼児	ND	ND	ND	ND
手袋-1	食品	ND	ND	ND	ND
手袋-2	食品	ND	ND	ND	ND
手袋-3	食品	ND	ND	ND	ND
手袋-4	食品	ND	ND	ND	ND
手袋-5	食品	ND	ND	ND	ND
乳頭保護器	乳幼児	ND	ND	ND	ND
歯固め-1	乳幼児	ND	ND	ND	ND
歯固め-2	乳幼児	ND	ND	ND	ND
パッキン-10	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-11	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-12	食品	ND	ND	ND	ND
パッキン-13	食品	ND	30	ND	ND
パッキン-14	食品	ND	ND	19	ND
パッキン-15	食品	ND	ND	32	ND
パッキン-16	その他	ND	ND	513	ND
パッキン-17	その他	ND	ND	24	ND
ハム用ネット	食品	ND	ND	20	ND
風船-1	乳幼児	ND	ND	ND	ND
風船-2	その他	ND	ND	ND	ND
ヘラ-6	食品	ND	ND	443	ND
ヘラ-7	食品	ND	ND	67	ND
ホース-1	その他	ND	37	ND	ND
ホース-2	その他	ND	ND	18	ND
ミニケーキヘラ	食品	ND	ND	236	ND
ワイン真空保存器具	食品	ND	ND	12	ND
輪ゴム-1	その他	ND	ND	3.4	ND
輪ゴム-2	その他	ND	ND	ND	ND
輪ゴム-3	その他	ND	ND	ND	ND

単位: $\mu\text{g/g}$

ND: 定量下限値未満; $<1\mu\text{g/g}$

PTBP: *p-t*-ブチルフェノール、PTOP: *p-t*-オクチルフェノール、NP: ノニルフェノール、BPA: ビスフェノールA

表4 溶出試験を行った試料及び溶出条件

試料	食品擬似溶媒
アイストレー	水 ^{1), 2)}
ハム用ネット	水 ¹⁾ 、n-ヘプタン ³⁾
パッキン-3	水 ¹⁾ 、n-ヘプタン ³⁾
パッキン-9	水 ¹⁾ 、n-ヘプタン ³⁾
ヘラ-6	水 ¹⁾ 、n-ヘプタン ³⁾
ヘラ-7	水 ¹⁾ 、n-ヘプタン ³⁾
ミニケーキヘラ	水 ¹⁾ 、n-ヘプタン ³⁾
ワイン真空保存器具	20%エタノール ¹⁾

1) 60℃・30分、2) 0℃・24時間、3) 25℃・1時間

表5 ゴム製品材質中から食品擬似溶媒へのノニルフェノールの移行率

試料	材質含有量 ($\mu\text{g/g}$)	食品擬似溶媒	溶出液量 (ml)	試料重量 (g)	溶出量 ($\mu\text{g/ml}$)	移行率 ⁵⁾ (%)
アイストレー	438.9	水 ¹⁾	100	13.4	0.017	0.03
		水 ²⁾	100	13.4	0.006	0.01
ハム用ネット	20.2	水 ¹⁾	100	2.0	ND ⁴⁾	—
		n-ヘプタン ³⁾	100	2.0	0.073	18.11
パッキン-3	4.7	水 ¹⁾	100	7.7	ND ⁴⁾	—
		n-ヘプタン ³⁾	100	7.7	0.027	7.41
パッキン-9	3.9	水 ¹⁾	100	2.2	ND ⁴⁾	—
		n-ヘプタン ³⁾	100	2.1	ND ⁴⁾	—
ヘラ-6	443.2	水 ¹⁾	100	14.2	0.022	0.04
		n-ヘプタン ³⁾	100	15.3	1.519	2.24
ヘラ-7	66.9	水 ¹⁾	100	17.5	0.007	0.06
		n-ヘプタン ³⁾	100	16.8	0.919	8.17
ミニケーキヘラ	236.0	水 ¹⁾	100	10.6	0.002	0.01
		n-ヘプタン ³⁾	100	9.9	0.827	3.54
ワイン真空保存器具	12.0	20%エタノール ¹⁾	100	4.7	0.004	0.71

1) 60°C・30分、2) 0°C・24時間、3) 室温・1時間

4) 定量下限値未満；<0.002 $\mu\text{g/ml}$

5) 溶出量×溶出液量/試料重量/材質含有量×100

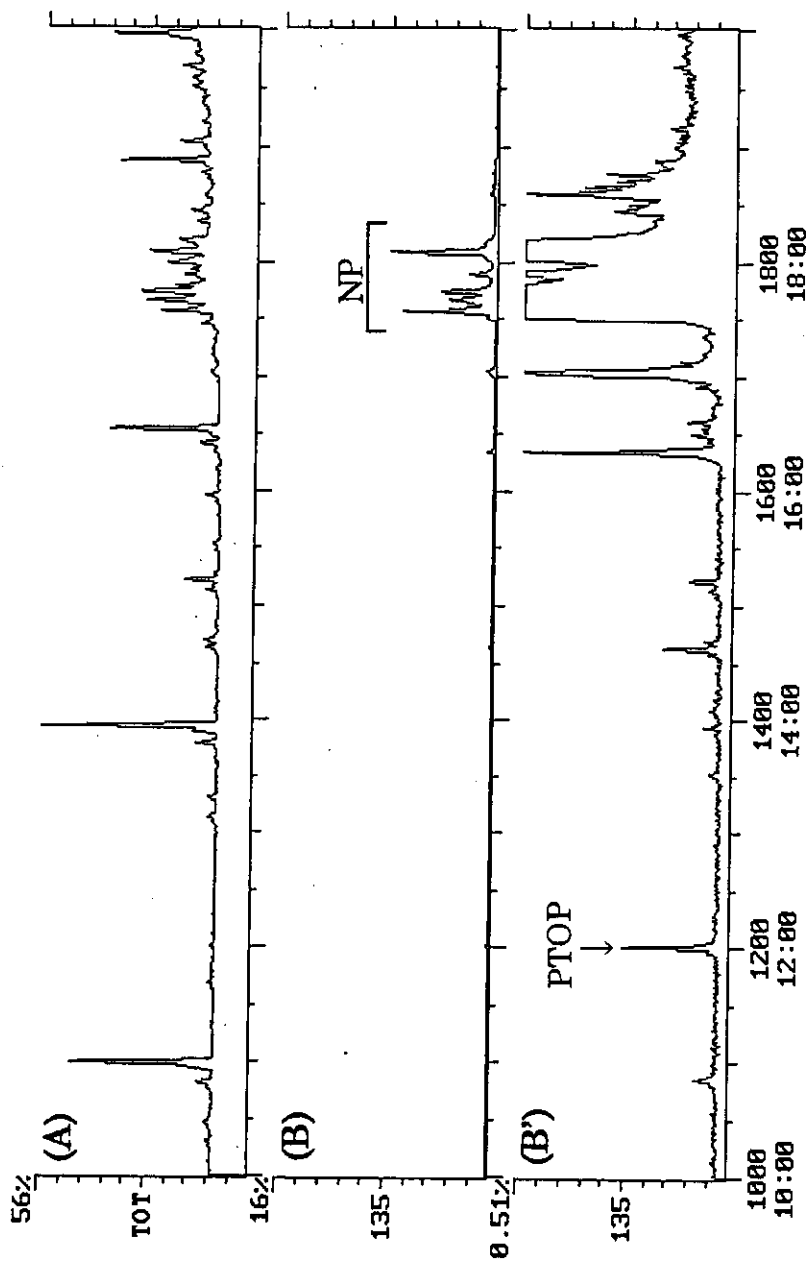


図1 アイストレーのGC/MSクロマトグラム
 (A) トータルイオンクロマトグラム、(B) マスクロマトグラム (m/z 135)

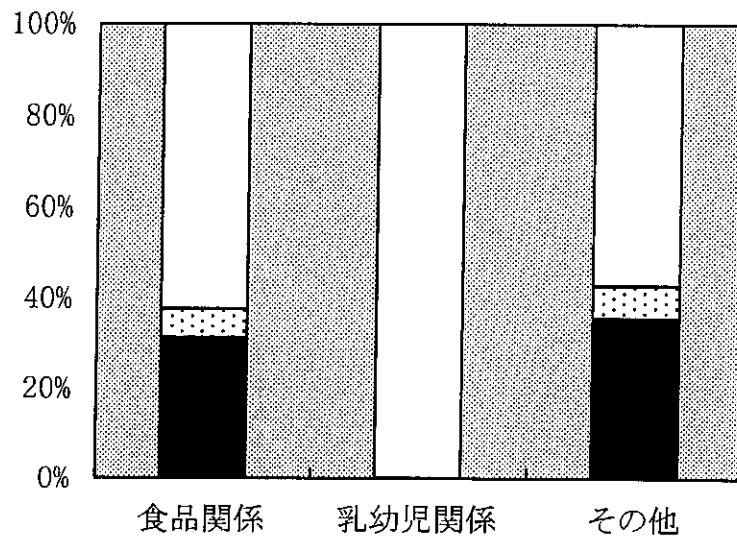


図2 ゴム製品材質中のアルキルフェノールおよびビスフェノールAの検出率

■ノニルフェノール □p-t-オクチルフェノール □検出せず

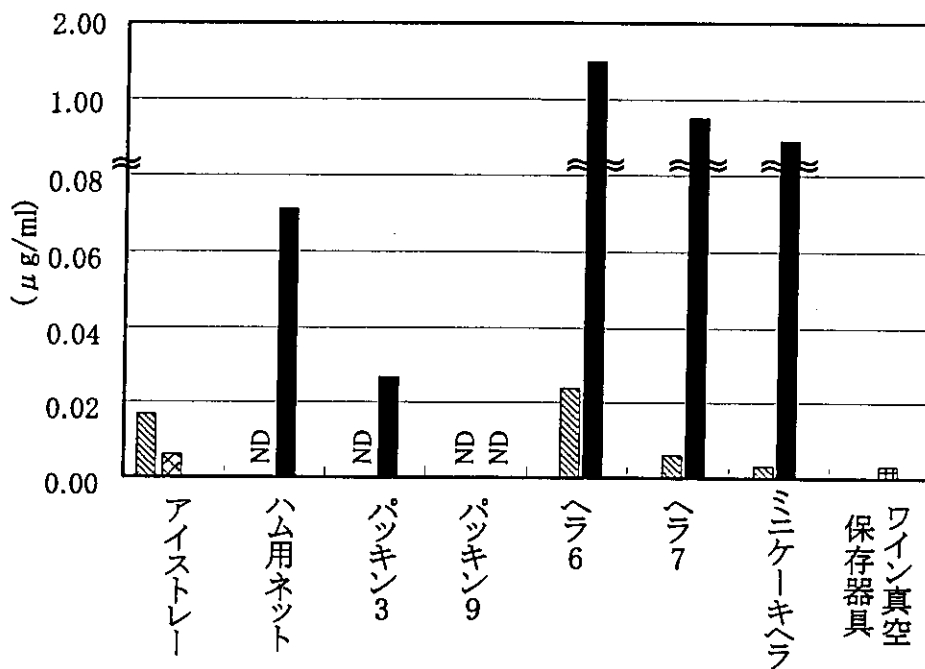


図3 ゴム製品からのノニルフェノールの溶出

■ 水 (60°C, 30分) ■ n-ヘプタン (室温, 1時間)
 ▨ 水 (0°C, 24時間) ▩ 20%エタノール (60°C, 30分)
 ND; < 0.002 μg/ml

<その3>ゴムの熱分解生成物による鑑別法

研究協力者 渡辺 悠二、金子 令子 東京都立衛生研究所

A. 研究目的

ゴムは食品の製造・加工機械あるいは貯蔵、保存などの容器の一部または乳首などとして利用されている。ゴムはその種類も多くかつ用途に応じた多くの製品が製造されているが、食品用途として用いられた場合には食品衛生法に基づく「食品、添加物等の規格基準（告示第85号）」の規格が適用される¹⁾。この規格はゴム製品を塩素を含むものと含まないものとに区別して定めており、規格の適否試験を行う前に試料の材質を確認することが必要となる²⁾。

ゴムの識別はこれまで簡便な化学反応試験による方法で行われていたが、最近では赤外吸収スペクトル（以下、IR スペクトルと略す）法等の機器分析による方法が行われている³⁻⁵⁾。

そこで、本研究は簡易なゴムの識別を可能にする目的で、食品用途関連の出所の明らかでない試料（商品名明記）を出来るだけ収集し、これを標準試料とするゴムの熱分解生成物の IR スペクトル並びにガスクロマトグラム（パイログラム）を測定し、それぞれのデータライブラリーを作成することとした。

B. 研究方法

1. 試料

日本ゴム工業会より提供された天然ゴム（2種 12品目）、合成ゴム（ジエン系、オレフィン系、有機ケイ素化合物、フッ素化合物系及びウレタン系；15種 57品目）及び熱可塑性エラストマー（1種 11品目）の国内製品 18種 80品目を標準試料として用いた。その内訳を表 1-1 及び 1-2 に示して

あるが、そのうち未加硫（原料）ゴムは 18種 65品目、加硫ゴムは 13種 15品目（表中*印）である。

2. 試料の前処理

未加硫ゴムはそのまま試料として用いたが、加硫ゴムの場合非極性ゴムのイソプレンゴム（以下 IR と略す、以下同じ）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、フッ素ゴム（FKM）では試料 4 g にアセトン/クロロホルムの等量混液 100 mL を、極性ゴムのアクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、水素化ニトリルゴム（HNBR）、クロロプレンゴム（CR）では *n*-ヘキサン 100 mL を加え、ソックスレー抽出器を用いて 4 時間抽出後、その残渣物を十分に乾燥したものを試料とした⁴⁾。

3. 赤外吸収スペクトル法

1) 装置 フーリエ変換赤外分光光度計：日本バイオ・ラッド ラボラトリーズ（株）製 FTS-175 型

2) 分析条件

測定波長範囲：4000-500 cm^{-1} 、分解能：4 cm^{-1} 、スキャン回数：8 回。

3) 試料の調製及びスペクトルの測定

細切した試料約 0.1 g を試験管に入れ、その底部をブンゼンバーナーで加熱する。試験管上部に凝縮する熱分解生成物をガラス棒でかき取り、赤外用結晶塩化ナトリウム窓板に塗布した後、液膜法により IR スペクトルを測定した^{4, 5)}。

4. 熱分解ガスクロマトグラフィー

1) 装置

(1) 熱分解装置：日本分析工業（株）キューリーポイントパイロライザ JHP-3 型

(2) ガスクロマトグラフ：ジーエル・サイ

エンス（株）製 GC-353 型（水素炎イオン化検出器付）

2) 測定条件

(1) 熱分解温度 590 °C

(2) ガスクロマトグラフ カラム：CP-SIL 19CB、内径 0.25 mm × 長さ 25 m、膜厚 1.2 μm；温度：初期 50 °C → 最終 280 °C (14 min)、昇温速度 5 °C/min、注入口 230 °C、検出器 290 °C；キャリアーガス：1.5 mL/min、注入方式：スプリット法（スプリット比 1/50）

3) パイログラム（熱分解ガスクロマトグラム）の測定

試料 1 mg 以下をパイロヒール (590 °C 用) に包み試料管に入れる。これを熱分解装置の試料管ホルダーに装着し、He ガスでパージする。パージ後ホルダーを炉芯に挿入し 10 分間、250 °C で加温する。次いで、3 秒間のパイロリシスを行い、パイログラム（熱分解ガスクロマトグラム）を測定する。

C. 研究結果及び考察

1. ゴム標準品

ゴムには天然ゴムと合成ゴムがあるが、その他にゴムではないが高分子化合物でゴムと同様の弾性を持つ熱可塑性エラストマー（TPE）と称される一群がある。ここではこの 3 者を標準試料として用いた（表 1 参照）。また、ゴムには 2 種類以上の構成成分で作られる共重合体のものや 2 種類以上のゴムを混合するブレンドゴムもある。なお、ゴムは通常、未加硫（原料）ゴムにイオウあるいは有機過酸化物等の加硫剤のほか、加硫促進剤、老化防止剤（酸化防止剤）、補強剤、充填剤等の有機、無機系の種々の添加剤を加えて加硫ゴムとして製品化されている³⁻⁵⁾。したがって、実際に使用されるゴムはほとんどが加硫ゴムである。

今回、日本ゴム工業会より提供されたゴムは食品にかかわる装置、容器等で使用さ

れているゴム製品の国内原料ゴムのほとんどを網羅していると思われる。

2. IR スペクトル法による鑑別

1) 試料の前処理と測定

ゴムはその性質上弾性や伸縮性があり、かつ有機溶媒にも溶けにくいいため、そのままでは IR スペクトルの測定に適さない試料である。そこで、ここではゴムの加熱分解生成物がゴムの種類毎に特有の IR スペクトルを持つことから、そのスペクトルパターンからゴムの識別を行うこととした。

なお、ゴム製品中に含有される種々の添加剤等の影響が予測されることから、IR スペクトルの測定にあたって、予めこれらの物質を除去するための溶媒処理を行った。溶媒にはゴムを溶かさず、かつ添加剤を抽出除去することが可能な、非極性ゴムではアセトン／クロロホルムの等量混液、極性ゴムでは *n*-ヘキサンを用いた。

2) IR スペクトルによるゴムの識別

得られた各ゴムの熱分解生成物の IR スペクトルのうち種類別に代表的なものを図 1 に示す。なお、未加硫ゴムと加硫ゴムのスペクトルを比較するとほぼ同じスペクトルが得られたので、加硫ゴムのあるものについてはそれを収載している。また、図 1 の各スペクトルについてはピークの相対強度が比較出来るようにピーク強度の補正を行っている。すなわち、個々のスペクトル中、最も強いピークの吸光度が 1.0（透過率 10%）になるようにスペクトル図を補正した。

図 1 に示すように、各スペクトルは個々のゴム特有のスペクトルパターンを示したので、IR スペクトルによりゴムの識別を行うことが可能であることが確認された。そこで、得られた IR スペクトルを基にゴムの識別のための系統的な鑑別図の作成を行った。その結果を図 2 に示す。ただし、図 2 のうち波数のあとの括弧内はピークの幅の

形と強さの程度を表している。ピーク幅は鋭い(s)と幅広い(b)に、ピーク強度は透過率50%以下のものを(s)、同50~80%のものを(m)、同80~95%のピークを(w)として表している。

ゴムは一般にジエン系、オレフィン系、ウレタン系、有機ケイ素化合物やフッ素化合物系などに分類される。このうち、構成成分としてケイ素、フッ素または窒素の化学結合を有するゴムは特有のピークを持つスペクトルパターンを示しており、前者にはシリコンゴム(Q)、フロロシリコンゴム(FVMQ)及びFKMが、後者にはニトリル系ゴムとウレタン系ゴムが属する。

図1及び2に示すように、前者のQ、FVMQとFKMは $1050 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Si基またはCF基による幅広く、非常に強度の強いピークを持つスペクトルを示すが、さらにQは 805 と 1262cm^{-1} にSi-CH₃基による鋭く、強い2本の特有のピークを示し、FVMQは 1211cm^{-1} と 1267cm^{-1} にそれぞれSi-CH₃基、-CF基による鋭く、強い2本の特有のピークを示している。

後者のニトリル系ゴムに属するNBR、塩ビブレンドニトリルゴム(NBR/PVC)とHNBRおよびウレタン系ゴム(エーテル系U-etherとエステル系U-ester)の場合は窒素結合による特有のピークを持つスペクトルを示している。すなわち、ニトリル系ゴムの場合 2238cm^{-1} 付近にニトリル基(-CN基)による鋭く、中程度の強い特有のピークを示すが、ウレタン系ゴムの場合 2269cm^{-1} 付近に残存遊離イソシアヌル基(-N=C=O基)によるピークか、 3313cm^{-1} にアミン基(-NH基)による中程度の強さを持つ特有のピークを示す場合がある。また、ニトリル系ゴムは 913cm^{-1} にビニル基(-CH=CH₂基)による弱いピークを示すのでウレタン系ゴムと識別が可能である。さらに、NBRの場合 969cm^{-1} にトランス1,4構造

(-CH=CH-)による弱いピークを示すのでHNBRとの識別ができる。ウレタン系ゴムのU-etherは 1113cm^{-1} にエーテル結合(-O-)による非常に強いピークを示すが、U-esterはU-etherに比べて 1730cm^{-1} のカルボニル基による吸収が強く、 2900cm^{-1} 付近のメチレン基による吸収は弱いことから識別が出来る。

次に、ジエン系やオレフィン系ゴム等は 1460cm^{-1} 付近にメチレン基(-CH₂-基)による強いピークを示すが、さらに 887cm^{-1} に3,4-付加成分のビニリデン構造(>C=CH₂基)などによる中程度の強さの特有ピークを示すものがある。この 887cm^{-1} にピークを示すゴムとして①天然ゴム(NR)、天然ゴムラテックス(NRL)、IR、CR、②エチレン-プロピレンゴム(EPM、EPDM)、ブチルゴム(IIR)の共重合体ゴム、③NR(IR)とスチレン-ブタジエンゴム(SBR)、NR(IR)とブタジエンゴム(BR)、QとEPDMのブレンドゴム(NR/SBR、IR/SBR、NR/BR、IR/BR、Q/EPDM)、④スチレン系熱可塑性エラストマー(TPE-SBC)のグループがある。また、 887cm^{-1} にピークを示さないものとしてはSBR、BR、CSMおよび各種熱可塑性エラストマー(TPE-SBC、TPE-TPVC等)がある。

887cm^{-1} にピークを示すもののうち、 908 及び 991cm^{-1} にビニル基(-C=CH₂基)等による弱い~中程度の強さの2本のピークを示すものがQ/EPDM、EPM、EPDM、TPE-TPO、NR(IR)/SBRとNR(IR)/BRで、ピークを示さないものとしてはNR、NRL、IR、IIR、CRとTPE-SBCがある。

887 、 908 と 991cm^{-1} にピークを示すもののうち、Q/EPDMは 1023 と 1075cm^{-1} にSi-O-Si基による2本の中程度の強さのピークを示し、ブレンドゴムであるNR(IR)/SBRは 695 、 752cm^{-1} に芳香環による中程度の強さのピークを示している。これらのピーク

クを示さない NR(IR)/BR は 815cm^{-1} に弱い特異的なピークを示し、EPM、EPDM と TPE-TPO はこれらのピークを示さない。しかし、EPM は 1720cm^{-1} に中程度の強さのピークを示すことから EPDM、TPE-TPO との識別ができるが、EPDM と TPE-TPO はほぼ同じスペクトルを示す。

887cm^{-1} にピークを示して 908 と 991cm^{-1} にピークを示さない IIR は、 1230cm^{-1} に四級炭素の吸収による弱い特異的なピークと 1365 、 1388cm^{-1} に $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 基のダブルバンドによる鋭い、中程度の強さのピークを示している。NR(IR) とスチレンの共重合体のエラストマーである TPE-SBC は 695cm^{-1} に芳香環による中程度の強さのピークを示し、CR は 821cm^{-1} に芳香環による中程度の強さのピークと 1631cm^{-1} に $-\text{C}=\text{C}-$ 基による鋭く、強い特有のピークを示している。また、CR の場合銅線による炎色反応（バイルシュタイン反応）で塩素を確認することができる。NR、NRL と IR は化学構造が同一のため IR スペクトルによる識別は困難で、その識別は薄層クロマトグラフィーで行われている³⁾。なお、NR、NRL と IR は 908 と 991cm^{-1} にわずかにピークを示す場合があり、このピークを (+) と判定した場合、図 2 中 NR(IR)/BR と EPM、EPDM、TPE-TPO のグループに属することになる。しかし、NR(IR)/BR で示される 815cm^{-1} の特異的なピークが、NR 等では 799cm^{-1} の肩にわずかに示されるのみであること、また EPM、EPDM、TPE-TPO とは $887/908\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比で識別することができる (NR、NRL、IR での比が大きい)。

887cm^{-1} にピークを示さないゴムとして SBR、BR、CSM と熱可塑性エラストマー類がある。このうち SBR と TPE-SBC は 699 と 752cm^{-1} に芳香環等による鋭く、中程度の強さの 2 本のピークを示し、さらに SBR は 1704cm^{-1} に鋭く、中程度の強さのピークを示している。

芳香環の吸収を示さない BR、CSM 及び各種熱可塑性エラストマーのうち BR と CSM は 1640 ($-\text{C}=\text{C}-$ 基) と 1607cm^{-1} に中程度の強さのピークを示している。また、BR は CSM に比べて $815 > 829\text{cm}^{-1}$ と $1640 > 1607\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比を示しているが、 850cm^{-1} 以下のスペクトルパターンを比較することでも識別ができる。

以上の結果から、特性吸収ピークのバンドの形と強度から図 2 のような系統的鑑別図を作成した。

しかし、最終的には得られたスペクトルを標準スペクトルと比較し判定を行う必要がある。また、ブレンドゴムの場合その配合割合や構成成分によっては鑑別が困難なことがある。

3. パイログラムによるゴムの識別

得られた各ゴムの熱分解生成物のパイログラム（ガスクロマトグラム）のうち、種類別に代表的なものを図 3 に示す。

そこで主な各パイログラムに現れた特徴的なピークの帰属について考察すると以下のようになる。

(1) 天然ゴム、天然ゴムラテックス、イソプレングム：イソプレン（リテンションタイム Rt 以下省略 1.75 分）、ジペンテン（14.3 分）。

(2) ブタジエンゴム：ブタジエン（1.27 分）、4-ビニルヘキセン（7.8 分）。

(3) スチレン・ブタジエンゴム：ブタジエン（1.28 分）、4-ビニルヘキセン（7.8 分）、スチレン（10.9 分）。

(4) アクリロニトリル・ブタジエンゴム、塩ビブレンド/アクリロニトリル・ブタジエンゴム、水素化アクリロニトリル・ブタジエンゴム：ブタジエン（1.27 分）、アクリロニトリル（2.74 分）、4-ビニルヘキセン（7.8 分）。

(5) クロロプレングム：クロロプレン（2.74