

(2) 加熱充填殺菌法による事例

清涼飲料のうち果汁飲料、緑茶、ウーロン茶、紅茶などは、製造工程における当該内容物の加熱処理直後に高温のまま容器に充填し、蓋で密封した後、横倒しまたは倒立して、蓋の内側と容器の内部を内容物で殺菌するホットフィル法を用いており、これにより常温流通で保存期間の長い製品をつくることができる。これらの容器が最も高温となるのは食品充填時であり、高いものでも 100℃未満である(表 2-2)。

(3) 充填密封後熱水殺菌法による事例

ぎょうざ、シュウマイなど惣菜類、ハム、ソーセージ、こんにゃく、水煮、ゼリー、米飯などを対象とし、内容物を常温で充填し密封後に熱水をかけて、食品中心温度が 65℃～100℃(通常 30 分程度)になるように熱処理をして殺菌(ボイル殺菌法)することにより、常温流通で保存期間の長い製品をつくることができる。これらの容器が最も高温となるのは熱水殺菌時であり 100℃程度である。ただし、米飯などでは加圧水蒸気による殺菌と同時に炊飯を行うことがあり、短時間ではあるが 145℃という高温となる(表 2-3)。

(4) 充填密封後加圧加熱殺菌法による事例

米飯、シュウマイ、カレールー、ハンバーグ、おでん、茶碗蒸し、水羊羹、フルーツゼリーなどの調理食品を対象とし、内容物を常温で充填し密封後に、加圧加熱殺菌装置を使用して、食品中心温度が 110℃～121℃(通常 30 分程度)になるように加圧加熱処理をするレトルト殺菌法により、常温流通で保存期間の長い製品をつくる。

これらの容器が最も高温となるのは加圧加熱殺菌時であり、110～121℃程度で 15～60 分間加熱される(表 2-4)。

(5) 低温流通食品の事例

低温で流通するデザート食品であるゼリー、プリンなどの洋生菓子やぜんざい、わらび餅などの和生菓子は、調理直後の熱い状態で容

器に充填(ホットパック)してフィルム材で密封、またはカスタードプリンのように充填後に高温で焼成してから密封するものがあり、附属品として透明なかぶせ蓋(A-PET 製)を付けている。この場合、汚染のない状態で供給された容器や包装材料をそのまま使用すが、調理後の熱い状態で充填したり、充填後焼成することにより熱処理されている。これらの食品には要冷蔵と表示されており、低温流通(10℃以下)を条件にやや保存期間の長い製品が多い。これらの容器のうち、充填後焼成するカスタードプリンでは容器が 150℃という高温に曝されるが、調理後のホット充填の温度は 60～90℃程度である(表 2-5)。

(6) 冷凍流通食品の事例

冷凍流通食品としては、生鮮食料品をそのまま冷凍した食材と、調理済食品を冷凍したいわゆる「冷凍食品」がある。いずれも汚染のない状態で供給された容器や包装材料をそのまま使用して食品を充填後、直ぐに冷凍処理をして流通させるので、容器を予め殺菌処理することは少ない。グラタンなどではトレイに調理食品を充填後 150℃という高温で焼成され、その後冷凍で貯蔵・流通されるので、高温に対する耐熱性と耐寒衝撃性が要求され、容器包装にとっては厳しい条件が課せられる(表 2-6)。

(7) 容器を加熱処理しない事例

スーパー、コンビニエンスストア等で販売される弁当、惣菜、調理済食品、鶏卵、野菜、果実、菓子パン、生菓子、乾菓子など消費期限が短いものでは、調理後直ちに充填または包装する。この場合、汚染のない状態で供給された容器や包装材料をそのまま使用するか、殺菌剤(過酸化水素水、塩素水、アルコール)または紫外線照射で殺菌する場合がある。佃煮や漬物類、農産・水産・畜産物(卵類)など未加工食材の合成樹脂製容器包装は、充填前に殺菌処理をしない場合が多い。

これらは内容食品に応じて常温または低温

で流通している。これらの容器は常温以下で使用され、食品との接触時間も一般には数日以内と短い、長いものでは1年を超えるものがある(表2-7)。

3) まとめ

以上のように合成樹脂製器具・容器包装は技術の進歩により使用樹脂や使用形態の多様化が図られ、様々な温度条件で使用されるようになってきた。

使用実態調査結果から分かるように、まず-18℃以下の冷凍流通品、10℃以下の低温流通品、常温流通品で賞味期限、または消費期限が短いものに合成樹脂製容器包装が多用されている。

日本では常温流通で長期保存に耐える食品をつくるために、合成樹脂製容器に充填時または充填後に、容器ごと内容物を殺菌する技法による加工食品も多く、短い時間ではあるが高温に晒されている。これに使用される容器は、100℃以下の温度での熱水や水蒸気による殺菌、100℃を超える温度での乾熱又は加圧水蒸気による殺菌、110℃~120℃での加圧加熱殺菌などの工程で、高温で食品と容器が接触している。また、食品充填前に予め殺菌される場合もあり、無菌充填法などでよく利用されている。

合成樹脂製容器が更に高い温度で食品と接触して使用される事例として、オーブン内での調理工程、加圧水蒸気による炊飯工程での利用などがある。

合成樹脂製器具・容器包装の使用実態とその幅広い温度条件を考えると、現行法規の溶出試験が使用温度区分 100℃以下と 100℃超えの2区分に対応する試験法しかないことは、使用実態に適合しているとは言い難い。

今後、使用実態を考慮した温度区分を検討して、それに対応する溶出試験の試験条件を設定する必要がある。また、一般的に合成樹脂製品は高温で結晶の一部が融解したり、透

過性が上昇したり、含有物質の分解が起きるなどの変化を生ずることもあり、高温での使用に関する溶出試験の試験法は改めて検討が必要であろう。

2. 欧州規格 EN1186

1) 欧州規格 EN1186 とは

欧州規格 (EN) とは、欧州委員会 EC (European Union) 及び欧州自由貿易協会 EFTA (European Free Trade Association) からの依頼を受け、欧州標準化委員会 CEN (Comite Europeen de Normalisation) において策定された欧州連合及び欧州自由貿易協定加盟国に共通の標準規格である。

欧州連合は 2002 年には 20 ヶ国(オーストリア、ベルギー、チェコ、イギリスなど)、2007 年には 27 ヶ国の加盟国で構成されるが、EN 規格として採択されたものは加盟各国で国の規格として採り入れることが義務づけられている。

そのうち、EN1186 は、「食品と接触するプラスチック材料と製品」というタイトルがつけられており、食品と接触して使用される合成樹脂製品の安全性確保のため、その指標の一つである総移行量試験の標準試験法を定めたものである。

総移行量試験は、EU 指令 (Directives) 82/711/EEC で定められ、現在では Regulation EC No. 1935/2004 に引き継がれている。食品接触用途の合成樹脂製品すべてに適用される試験法であり、食品擬似溶媒を用いた溶出試験により製品から食品への移行量を規制するものである。我が国の食品衛生法の合成樹脂製器具・容器包装に関する規格基準のうち、蒸発残留物の規格は同じ考え方で制定されたものであり、その内容も当時欧州で定められていた規格の一部を採り入れたものである。

総移行量試験は、合成樹脂製品に残存する物質が食品へ移行するのを規制するための試験である。しかし、食品への移行量を簡便に

試験するために、食品の代わりに同程度の溶出量を持つ食品擬似溶媒を用い、また移行量はその総量として重量を測定する。しかし、その試験方法は試料の種類や用途により様々な方法があり、また試験条件の差異により得られる試験結果は異なることになる。

そのため、欧州連合では、各種指令や通知、ガイドラインなどにおいて、随時、総移行量試験の試験法について詳細を定めたり、解説を行ってきた。しかし、それらはまとめられておらず、どの試験をどのように行えばいいのかわかりにくかった。そこで、欧州標準化委員会は、2002年に、それらを一つにまとめてEN1186として制定した。この規格では、2002年10月までに各国の規格をこれに合致させるように定めている。

EN1186では、総移行量試験について、その製品が使用される際の対象食品の種類や使用温度・時間、製品の形状などによりどの試験方法を適用するべきかという指針から始まり、各種試験方法とその解説などが、Part1からPart15に分けて記載されている。各パートのタイトルとそのページ数を下記に示す。本規格は全体で362ページに達する膨大なものである。

Part 1：総移行量の試験条件および試験方法の選定に関する指針(47ページ)

Part 2：浸漬暴露法を用いたオリーブ油への総移行量の試験方法(31ページ)

Part 3：浸漬暴露法を用いた水性食品擬似溶媒への総移行量の試験方法(16ページ)

Part 4：セルを用いたオリーブ油への総移行量の試験方法(30ページ)

Part 5：セルを用いた水性食品擬似溶媒への総移行量の試験方法(12ページ)

Part 6：パウチを用いたオリーブ油への総移行量の試験方法(31ページ)

Part 7：パウチを用いた水性食品擬似溶媒への総移行量の試験方法(13ページ)

Part 8：実容器を用いたオリーブ油への総

移行量の試験方法 (29 ページ)

Part 9：実容器を用いた水性食品擬似溶媒への総移行量の試験方法 (14 ページ)

Part10：オリーブ油への総移行量の試験方法 (オリーブ油が完全に抽出できない場合に対応した方法) (13 ページ)

Part11：¹⁴C 標識合成トリグリセライド混合物への総移行量の試験方法 (55 ページ)

Part12：低温における総移行量の試験方法 (19 ページ)

Part13：高温における総移行量の試験方法 (17 ページ)

Part14：イソオクタンと 95%エタノールへの総移行量による代用試験の試験方法 (19 ページ)

Part15：脂肪性食品擬似溶媒への移行の代替としてイソオクタンと 95%エタノールへの高速抽出を用いる代替試験方法(16 ページ)

Part 1 から Part 15 によって、EU の移行試験法が網羅されている。なかでも Part 1 においては全般的な移行試験の条件、方法について包括的に纏められており、Part 2 には代表的なオリーブ油への移行試験が、また Part 3 には水性擬似溶媒への代表的な移行試験がまとめられている。そこで本稿では、この Part 1~Part 3 に焦点を絞り、その要点をまとめた。

2) Part 1：総移行量の試験条件および試験方法の選定に関する指針

本パートでは、食品に接触するプラスチックから食品擬似溶媒への総移行量測定にあたり、適切な接触条件（試験条件）と試験方法について解説したものである。食品擬似溶媒の選択、食品分類、代用試験等について記述している。

(1) 試験の種類

① 移行試験

移行試験は食品擬似溶媒を用いて、下記の

移行試験条件下で行なわれる。

a. 水性食品擬似溶媒

水性食品擬似溶媒は次のように規定されている。

・蒸留水または同等の性質の水：擬似溶媒 (simulant) A

・3%酢酸(w/v)：擬似溶媒 B (30g の酢酸を 1L の蒸留水に希釈して調製する)

・10%エタノール水溶液(v/v)：擬似溶媒 C
10%より高濃度のエタノールを含む液体または飲料については、試験は試料と類似濃度(同濃度)のエタノール水溶液で実施する。

b. 脂肪性食品擬似溶媒

脂肪性食品擬似溶媒としては次のようなものがある。

・精製オリーブ油：参照擬似溶媒(reference simulant) D

・参照擬似溶媒 D は、標準規格のある合成トリグリセライド混合物、ひまわり油、コーン油でも代替できる。これらは、他の脂肪性食品擬似溶媒として知られており、擬似溶媒 D と呼ばれている。

②代用試験

代用試験は、脂肪性食品擬似溶媒による移行試験の際、油がプラスチックに異常に吸収されたり、プラスチックと反応したり、あるいは油をプラスチックから充分溶出できない、等の技術的問題が発生する場合には行なわれる。代用試験溶媒としては、95%エタノール、イソオクタンおよび変性ポリフェニレンオキサイドが用いられる。

(2)食品擬似溶媒の選択

①全ての種類の食品と接触する場合の擬似溶媒

プラスチック製品が全ての食品と接触する場合、3%酢酸(擬似溶媒 B)、10%エタノール(v/v)水溶液(擬似溶媒 C)、脂肪性食品擬似溶媒(擬似溶媒 D：削減係数なし)で試験しなければならない。

②特定の食品とのみ接触する場合の擬似溶媒

特定の食品と接触する材料および製品は、食品の種類に応じて表 1 に規定されている食品擬似溶媒で試験を行う。

表 1. 特定食品と接触する材料に使用される食品擬似溶媒

接触食品の種類	食品擬似溶媒
水性食品のみ	食品擬似溶媒 A
酸性食品のみ	食品擬似溶媒 B
アルコール食品のみ	食品擬似溶媒 C
脂肪性食品のみ	食品擬似溶媒 D
水性食品と酸性食品	食品擬似溶媒 B
アルコール食品と水性食品	食品擬似溶媒 C
アルコール食品と酸性食品	食品擬似溶媒 C と B
脂肪性食品と水性食品	食品擬似溶媒 D と A
脂肪性食品と酸性食品	食品擬似溶媒 D と B
脂肪性食品とアルコール食品と水性食品	食品擬似溶媒 D と C
脂肪性食品とアルコール食品と酸性食品	食品擬似溶媒 D と C と B

表2. 個々の食品に対する移行試験に使用される食品擬似溶媒のリスト (一部のみ抜粋)

参照番号	食品の種類	使用擬似溶媒			
		A	B	C	D
01	飲料				
01.01	非アルコール飲料またはアルコール濃度 5vol.%未満のアルコール飲料：水、サイダー、果汁、濃縮果汁、野菜ジュース、濃縮野菜ジュース、葡萄液、フルーツネクター、レモネード、水割りレモネード、シロップ、ビター、浸出コーヒーや紅茶、液状チョコレート、ビール等	X(a)	X(a)		
01.02	アルコール濃度 5vol.%以上のアルコール飲料： 01.01 に記載の飲料でアルコール濃度 5vol.%以上のアルコール飲料、ワイン、蒸留酒、リキュール		X(*)	X(**)	
01.03	その他：未変性エチルアルコール		X(*)	X(**)	
02	穀類、穀類製品、練り粉菓子、ビスケット、ケーキ、その他パン製品				
02.01	澱粉				
02.02	未加工又は膨らませた又はフレーク状の穀類 (ポップコーン、コーンフレーク等を含む)				
02.03	粉および粗びき粉穀物				
02.04	マカロニ、スパゲッティ類				
02.05	練り粉菓子、ビスケット、洋菓子、その他乾燥パン製品： A：表面に油脂があるもの B：その他				X/5

注) (*) pHが4.5以下の場合のみ実施

(**) アルコール濃度が10%を超える液体または飲料の場合には実際の濃度のエタノールで実施

さらに具体的な個々の食品(又は食品群)に対して選択すべき擬似溶媒が表にまとめられている。その一部を例として表2に示した。

食品分類が大分類と小分類で示されている場合は、小分類に示されている擬似溶媒を使用する。また、食品および食品群が表に含まれていない場合は、表から試験対象である食品に最も近い食品に相当する品目を選択する。

各食品に対して「X」で示されている食品擬似溶媒を用いて移行試験を行う。複数の「X」が示されている場合は複数の擬似溶媒で試験を行う。また「X」の表示がない場合(主に乾燥食品)は、擬似溶媒による移行試験が必要でないということを示す。

「X」の後に斜線と数字がある場合は、移行試験結果を示された数字で割って移行量と

する。この数字は「削減係数」であり、脂肪含有量が低い脂肪性食品については、移行量が擬似溶媒よりも低いので、これを考慮して食品に応じて「削減係数」が定められている。

「X(a)」で示されている場合は、示されている2つの擬似溶媒のうち次のようにして一つだけ試験を行う。

- ・もし pH が 4.5 より大きいならば擬似溶媒 A を使用すること。

- ・もし pH が 4.5 以下ならば擬似溶媒 B を使用すること。

(3) 移行試験および代用試験の試験条件

移行試験は、表3で規定されたプラスチックが実際に使用される中で最悪と予想される使用条件に対応する試験時間と試験温度を選択して行う。また多くの製品では時間または

使用条件が不明あるいは使用上予想される接触温度や時間を表示したラベルや説明書がなく使用される場合も多い。そのような場合は食品の種類によって、擬似溶媒 A、B、C であれば 100℃ またはその還流温度で 4 時間、および/または擬似溶媒 D で 175℃ 2 時間の条件で試験をしなければならない。

注：この擬似溶媒による移行試験の通常条件は欧州評議会指令 82/71/EEC [3] の修正 [4] および [5] として規定されている。

また、代用試験は、擬似溶媒 D に対応する揮発性溶媒の試験条件が各々表 4 にまとめられている。

表 3. 食品擬似溶媒による移行試験条件

予想される最悪接触使用条件	試験条件
接触時間	試験時間
$t \leq 5$ 分	実際の接触時間 (*)
5 分 $< t \leq 0.5$ 時間	0.5 時間
0.5 時間 $< t \leq 1$ 時間	1 時間
1 時間 $< t \leq 2$ 時間	2 時間
2 時間 $< t \leq 4$ 時間	4 時間
4 時間 $< t \leq 24$ 時間	24 時間
$t > 24$ 時間	10 日間
接触温度	試験温度
$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	5℃
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20℃
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40℃
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70℃
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100℃ または 還流温度
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	121℃ (**)
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	130℃ (**)
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	150℃ (**)
$T > 150^{\circ}\text{C}$	175℃ (**)

(*) : 実際に使用される適切な条件を選ぶことでよいが、それが明確に分らない場合は予想される最悪の条件を選定すること。
(**) この温度は擬似溶媒 D のみに適用される。擬似溶媒 A、B、C の場合は 100℃ または 還流温度に置き換え、試験時間は選択された時間の 4 倍で実施する。

表4 擬似溶媒Dに対応する代用試験の通常の試験条件

擬似溶媒Dの試験条件	イソオクタン の試験条件	95%エタノールの 試験条件	MPP0(*)の 試験条件
5℃で10日間	5℃で0.5日間	5℃で10日間	—
20℃で10日間	20℃で1日間	20℃で10日間	—
40℃で10日間	20℃で2日間	40℃で10日間	—
70℃で2時間	40℃で0.5時間	60℃で2.0時間	—
100℃で0.5時間	60℃で0.5時間(**)	60℃で2.5時間	100℃で0.5時間
100℃で1時間	60℃で1.0時間(**)	60℃で3.0時間(**)	100℃で1時間
100℃で2時間	60℃で1.5時間(**)	60℃で3.5時間(**)	100℃で2時間
121℃で0.5時間	60℃で1.5時間(**)	60℃で3.5時間(**)	121℃で0.5時間
121℃で1時間	60℃で2.0時間(**)	60℃で4.0時間(**)	121℃で1時間
121℃で2時間	60℃で2.5時間(**)	60℃で4.5時間(**)	121℃で2時間
130℃で0.5時間	60℃で2.0時間(**)	60℃で4.0時間(**)	130℃で0.5時間
130℃で1時間	60℃で2.5時間(**)	60℃で4.5時間(**)	130℃で1時間
150℃で2時間	60℃で3.0時間(**)	60℃で5.0時間(**)	150℃で2時間
175℃で2時間	60℃で4.0時間(**)	60℃で6.0時間(**)	175℃で2時間

(*) MPP0: Modified polyphenylene oxide 変性ポリフェニレンオキサイド
(**) 揮発性試験媒体 (イソオクタン、95%エタノールなど) は最高60℃まで使用できる。代用試験を行う前提条件は材料または製品が擬似溶媒Dによる試験に耐えられること。試験片を適切な条件下でオリーブ油に浸漬し、もし物理的性質が変化 (例: 溶解、変形) するとその材料はその温度に適さないと考えられる。もし物理的性質が変化しなければ、新しいサンプルを用いて代用試験を行う。

3) Part 2: 浸漬暴露法を用いたオリーブ油への総移行量の試験方法

EN1186のこのパートでは、20℃～100℃未満の温度範囲でそれぞれの定められた時間、脂肪性食品擬似溶媒(オリーブ油)に浸漬暴露した際の総移行量を測定する手法を示している。

(1) 原理

本来、プラスチックサンプルから食品擬似溶媒への移行量は、サンプルの質量損失量と同量である。しかし、オリーブ油への移行試験では、プラスチックからオリーブ油への移

行と同時に、プラスチック中へ逆にオリーブ油が取り込まれてしまう(膨潤)ことから複雑なものとなる。代用試験等で用いられる揮発性の溶媒では蒸発乾固させることにより移行量を求められるが、オリーブ油は揮発させることが出来ないことから総移行量を求める手法は極めて複雑となる。

オリーブ油への総移行量 (M mg/dm²) は、オリーブ油への浸漬試験終了後にオリーブ油から取り出した試験片について表面の付着オリーブ油を取り除いた後の重量(m_0 , g)を測定し、浸漬中に試験片に取り込まれたオリー

ブ油の量 (m_c g) を別途測定して引き去り、試験後の試験片のみの重量を求める ($m_b - m_c$)。この値を試験片の初期重量 (m_a g) から差し引くことにより求められる試験片の損失量を、食品と接触するサンプルの表面積 (S) 当たりで示す。

(2) 試験の注意点

オリーブ油への総移行量 (M) を求める上で、試験片に吸収されたオリーブ油の質量 (m_i) をいかに正確に測定するかがポイントとなる。浸漬後表面の付着オリーブ油を取り除いて重量を測定した試験片は、ジエチルエーテル等の溶媒によって試験片に吸収されたオリーブ油を抽出する。抽出液をメチルエステル化する。オリーブ油そのものをガスクロで定量することは困難であることから、オリーブ油中の C16 と C18 脂肪酸エステルの合計などを指標としてガスクロマトグラフィーにより定量する。以下にそのポイントを示す。(注：試験片の取り扱いは Part 3 を参照のこと)

① 試験片の質量測定

試験片の初期質量(溶出試験前の質量)及び最終質量(溶出試験後の質量)については、試験片を相対湿度 50% に維持した容器に入れ、約 24 時間ごとに重量を測定し、測定間の質量変化が $2\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下になるまで継続測定し、各々の質量として求める。

② 吸収されたオリーブ油の抽出

オリーブ油に浸漬していた試験片を取り出し、ろ紙の間にはさみ、表面に付着したオリーブ油をふき取る。ろ紙にオリーブ油の汚れが残らなくなるまで、この作業を繰り返す。この試験片を、ソックスレー抽出器により溶媒としてジエチルエーテルを用いて、1 時間あたり 6 回以上循環するように加温を調節して 7 時間抽出を行う。

この際、ガスクロ定量時の内部標準として、予め抽出器にトリヘプタデカン酸シクロヘキサン溶液を入れておく。内部標準の量の目安は、抽出されるオリーブ油 1mg あたり 0.5mg

である。

③ 脂肪酸メチルエステルの調製

上記で得られた抽出液を n-ヘプタンを用いて洗いながらフラスコに移す。水酸化カリウムのメタノール溶液と沸石を添加して冷却管をフラスコに接続し、混合物を還流させながら 10 ± 1.0 分間沸騰させる。その後、冷却管を通して三フッ化ホウ素メタノール溶液を添加し、混合物を還流させながら 2 分間 ± 0.25 分間沸騰を続ける。室温まで冷却し、硫酸ナトリウム飽和溶液を添加しよく攪拌する。層が分離するまで放置する。ガスクロマトグラフで測定するメチルエステル体は、上部の n-ヘプタン層に含まれる。

即ち、水酸化カリウムによるオリーブ油の加水分解により生成した脂肪酸に、三フッ化ホウ素メタノール溶液を反応させることにより、脂肪酸のメチルエステル化が起こる。生成した脂肪酸のメチルエステル体をガスクロマトグラフィーにより定量する。

注：脂肪酸として、ここでは炭素数 16 と 18 の C16:0、C16:1、C18:0、C18:1、C18:2 の 5 種類を測定している。

④ 検量線の作成

オリーブ油の含有量が明かな標準溶液を 4 濃度以上用意し、内部標準としてトリヘプタデカン酸シクロヘキサン溶液を添加し、上記

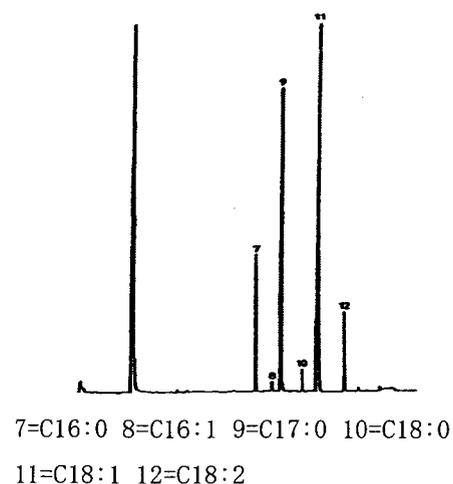
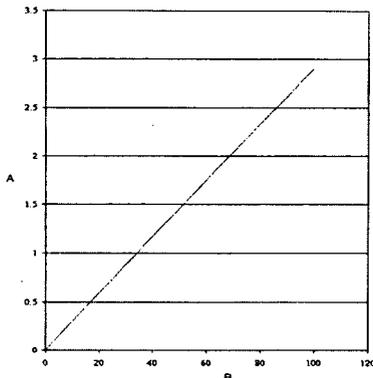


図1 一般的なクロマトグラム

と同様に加水分解とメチルエステル化を行う。それぞれのn-ヘプタン溶液についてガスクロマトグラフィーを行う。一般的なクロマトグラムを図1に示す。

指標とする脂肪酸のメチルエステル体と内部標準のピーク(C17)との比をY軸、オリーブ油の量をX軸にプロットした検量線を作成する。ピーク高、ピーク面積のいずれを用いてもよい。図2に一般的な検量線を示す。



A ピーク面積比 (C16 + C18) / C17

B オリーブ油の量 (mg)

図2 一般的な検量線

⑤試験片に吸収されたオリーブ油量の測定

試験片から抽出されたオリーブ油のメチルエステル体を含むn-ヘプタン溶液をガスクロマトグラフに適量注入する。各クロマトグラムについて、検量線の作成で用いたのと同じピークと方法を用い、オリーブ油由来の脂肪酸及び内部標準のメチルエステル体のピークの高さまたは面積を測定する。両者の比率を計算し検量線からオリーブ油の量を求める。

⑥試験結果の表示

試験結果は、総移行量を以下の式を使用して計算し、食品と接触するサンプルの表面積当たりの損失量 (mg/dm²) で示す。

$$M = \frac{[m_a - (m_b - m_c)] \times 1000}{S}$$

M: 食品と接触するサンプルの表面積 1dm² 当

たりのオリーブ油への総移行量 (mg/dm²)

m_a : オリーブ油と接触前の試験片の初期質量 (g)

m_b : オリーブ油と接触後の試験片の質量 (g)

m_c : 試験片に吸収されたオリーブ油の質量 (g)

S: 食品と接触する試験片の表面積 (dm²)

試験片の結果を 0.1 mg/dm² の桁まで計算し、その平均を 1 mg/dm² 単位で表示する。全ての脂肪性食品擬似溶媒で 20 mg/kg または 3 mg/dm² の分析誤差が許容される。

4) Part 3: 浸漬暴露法を用いた水性食品擬似溶媒への総移行量の試験法

EN1186 のこのパートでは、試験片を水、3% 酢酸、10% エタノールなどの水性食品擬似溶媒に浸漬暴露した際の総移行量を測定する手法を示している。

(1) 原理

プラスチックサンプルからの非揮発性物質の総移行量は、浸漬後擬似溶媒を蒸発させ、その後の残渣の質量として測定される。すなわち、約 1 dm² の試験片を所定の試験時間、試験温度で水性食品擬似溶媒に浸漬する。試験時間が終了したら、試験片を水性食品擬似溶媒から取り出す。各試験片を浸漬していた水性食品擬似溶媒を乾固させ、残渣の質量を測定、試験片の表面積 1 dm² 当たりのミリグラム数で示す。総移行量は、別々の試験片で 3 回測定した結果の平均として報告する。

(2) 試験の注意点

①試験片の取り扱い

試験片の表面に汚染物質が付かないように清潔にしておくことが重要である (多くのプラスチックは、静電気のせいではほこりを集めやすい)。試験片を準備する際は、サンプルの表面を綿くずの無い布または柔らかいブラシでやさしく拭き、表面汚染を取り除くこと。

(注: サンプルは水または溶媒で洗浄してはならない。もし使用前に水洗または洗浄することと指示されている場合は、綿手袋をつけ

て、サンプルの取り扱いを最小限にすること)

試験中、試験片同士がくっつかないように、薄いフィルムについては、細かいステンレス鋼の金網または酢酸溶媒の時はガラス棒を試験片間に挿入し試験片の表面積を正確に確保すること。

②蒸発乾固

所定の蒸発皿を 105℃～110℃のオーブンに 30±5 分間入れて乾燥する。蒸発皿をオーブンから取り出してデシケーター (3. 3. 15) に入れ、室温まで冷却する。蒸発皿の質量を測定して記録する。蒸発皿をオーブンに戻し、連続する質量の差が 0.5 mg 以下になるまで、加熱、冷却、重量測定のコイルを繰り返し、最終質量を記録する。

浸漬試験を行った水性食品擬似溶媒を、ウォーターバス、ホットプレート、またはその他の加熱方式を使用して、特に残留物の飛散に注意しながら、少量になるまで蒸発させる。大部分の溶媒が蒸発したら、残りの溶媒を前述の蒸発皿に注ぎ、蒸発を続行する。(注 1 : 酢酸とエタノールの蒸発については、有毒ガス排出装置付き実験室で行うこと、注 2 : 蒸発を促進するため、窒素を使用してもよい)

溶媒がほぼ完全に蒸発したら、蒸発皿を 105℃～110℃のオーブンに 30±5 分間入れ、蒸発を終了し、残留物を乾燥させる。蒸発皿をオーブンから取り出してデシケーターに入れ、室温まで冷却する。蒸発皿と残留物の質量を測定して記録する。蒸発皿をオーブンに戻し、連続する質量の差が 0.5 mg 以下になるまで、加熱、冷却、重量測定のコイルを繰り返す。蒸発皿と残留物の最終質量から蒸発皿の最終質量を引いて、残留物の質量を求める。

③試験結果の表示

総移行量を、以下の式を使用して計算し、食品と接触するサンプルの表面積当たりの残留量として示す。

$$M = \frac{(m_a - m_b) \times 1000}{S}$$

M : 食品と接触するサンプルの表面積 1dm² 当たりの擬似溶媒への総移行量 (mg/dm²)

m_a : 試験片を浸漬した擬似溶媒の蒸発後の試験片から得られた残留物の質量 (g)

m_b : ブランク擬似溶媒の残留物の質量 (g)

S : 食品と接触する試験片の表面積 (dm²)

各試験結果を 0.1 mg/dm² まで計算し、その平均を 0.1 mg/dm² 単位で計算する。全ての水性食品擬似溶媒では 6 mg/kg または 1 mg/dm² の分析誤差が許容される。

5) 参 考

上記 3) オリーブ油への試験、4) 水性食品擬似溶媒への試験に共通することであるが、EU の Regulation EC No. 1935/2004 において、すべての食品接触用途の合成樹脂の総移行量は 60mg/kg または 10mg/dm² 以下でなければならないと規定している。

そのほかに 2002/72/EC の食品接触用途に使用してもよいモノマーや添加剤のリストにおいて、化合物毎に特定物質移行制限量 (Specific migration limit: SML) あるいは残存物質の最大許容量 (Maximum permitted quantity of the residual substance in the material or article: QM) が定められており、これらにも適合しなければならない。

そのうち SML については、総移行量試験と同様の試験条件で化合物を試験片から食品擬似溶媒に移行させたのち、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーなどにより化合物の定量を行い移行量を求める。これについては EN13130 に記載されている。

D. 結 論

合成樹脂製器具・容器包装の実態調査により、これらの器具・容器包装は様々な用途で使用され、使用される合成樹脂やその加工法も様々であった。また、それらが食品と接触する場合の温度も冷凍からオーブン加熱の210℃まで幅が広く、そのほかに、洗浄、殺菌等の工程でも高温に曝されることが示された。溶出試験を行う際には、使用条件とできるだけ近い条件が望ましく、現行の使用区分の100℃未満と100℃以上の2区分からさらに細分化する必要があるだろう。しかし、煩雑な試験になることも望ましくはない。

欧州連合の溶出試験法をまとめた欧州標準規格 EN1186 では、器具・容器包装の使用温度や使用時間に対応した9段階の試験温度や7段階の試験時間が設定されており、それらを組み合わせて実態に近い試験が行われるように配慮されている。そのほかにも溶出試験方法を細かく定めており、試験者や試験機関等により、試験法の選択や試験結果に差異がで

ることがないように注意が払われている。現行法では、溶出試験法について極めて簡単な記載しかなく、試験をする上で、また改正案を検討する上で、参考となるところが多かった。

今回得られた結果は、今後の合成樹脂製器具・容器包装の規格基準の見直しにおいて貴重な資料となろう。

E. 健康危害情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

ゴム製器具・容器包装の規格基準に関する研究

主任研究者 河村葉子 国立医薬品食品衛生研究所
分担研究者 六鹿元雄 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

ゴム製品は食品と接触して使用される器具として、ほ乳器具用乳首、へら、密封容器のパッキング、まな板、手袋など家庭用のものから食品工業における食品製造・加工装置の各種パッキング、ダンパー、ホース、コンベヤベルトなどに使用される。また、食品包装としてようかんや豆腐のゴム風船様の容器やガラス瓶のパッキングなどにも使用されている。ゴムには天然ゴムのほか多くの種類の合成ゴムがある。また、それらには加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、可塑剤、充てん剤など多くの添加剤が使用されている。

我が国の食品衛生法におけるゴム製器具・容器包装の規格基準は昭和 61 年 厚生省告示第 85 号により制定されたが、その後の見直しは行われていない。しかし、これまで主に使用されてきた天然ゴム、合成ゴムのほか、シリコーンゴムが汎用されており、熱可塑性エラストマーなども増加してきた。また、合成樹脂等の規格基準と統一がとれていない項目もあり、ゴム製品の安全性向上を図るために規格基準の見直しを行う必要がある。そこで、今年度は我が国のゴム製器具・容器包装の規格基準について調査を行うとともに、米国 FDA、欧州連合、欧州各国、中国などの海外の規格基準の調査を行った。

我が国の食品衛生法におけるゴム製器具・容器包装の規格基準は、ほ乳器具とそれ以外のゴム製品の 2 つに分類されている。ほ乳器具は材質試験のカドミウム及び鉛、溶出試験のフェノール、ホルムアルデヒド、亜鉛、重金属、蒸発残留物の 7 項目、それ以外のゴム製品は材質試験の 2-メルカプトイミダゾリンを加えた 8 項目について規定されている。

平成 18 年 厚生労働省告示 201 号により規格基準の改正が行われ、合成樹脂製品については器具の蒸発残留物試験の浸出用液が対象食品に対応する擬似溶媒を使用するように見直されたが、ゴムについては水のみとなっている。また、油脂または脂肪性食品に使用する製品の浸出用液は 20%エタノールであるがその根拠は明確ではない。米国及び中国では油脂または脂肪性食品に使用する製品の浸出用液としてヘキサン、欧州評議会及びオランダではプラスチックの試験条件に準拠して主にオリーブ油を使用している。

食品衛生法ではゴムの定義がないため、ゴムと合成樹脂の分類が明確ではない部分がある。米国では両者ともポリマーとして一つにまとめられ、その中で天然ゴム、各

種合成ゴム、シリコーン、各種熱可塑性エラストマーがそれぞれ別の項目として規制されている。一方、欧州各国の規制では初めに定義がなされており、規制対象となる製品が明確となっている。また、欧州指令 2002/72/EC において天然ゴム、合成ゴム、シリコーンは合成樹脂に該当しないと記載されており、さらに Regulation (EC) No 1935/2004 及び欧州評議会の Resolution ResAP ではゴムとシリコーンは別項目とされている。また、熱可塑性エラストマーは合成樹脂に分類されている。

今回調査した各国では、いずれも乳首やおしゃぶりは一般のゴム製品と区別されており、総移行量や特定物質溶出量の規制値が一般製品よりも低く設定されているなどより厳しい規格となっていた。また、大部分の国・地域ではニトロソアミンについての規制が行われていた。規制値はいずれの国もほぼ同じであったが、その試験方法や対象化合物に違いがみられ、米国ではジクロロメタン抽出による材質試験であったのに対し、欧州の国々では人工唾液による溶出試験であった。

食品と接触して使用されるゴム製品については、多くの国で製造に使用される原料モノマーや添加剤などの化学物質のポジティブリストや使用制限による規制を行っており、欧州各国では特に注意が必要な物質については別途含有量または溶出量を規制している。

来年度は、我が国のゴム製器具・容器包装の規格基準におけるゴムの定義、規格基準のあり方、その内容などについて検討を行っていく予定である。

研究協力者

石川正夫、河野政美、北村隆司、水田茂寿、
西川和男、上田 武、斎藤健一：日本ゴム工業会
大槻雅章、田澤 晃：シリコーン工業会
植野光平：(株)プライムポリマー
神原昭夫：日本グローブ工業会
井手 達：日本調理用手袋協会
荒谷義光：ピジョン(株)
数馬安男：富士電機リテイルシステムズ(株)
中出伸一：(社)日本ゴム協会
高橋 明：Takaso Rubber Products

A. 研究目的

ゴム製品は食品と接触して使用される器具として、ほ乳器具用乳首、へら、密封容器のパッキング、まな板、手袋など家庭用のものから食品工業における食品製造・加工装置の各種パッキング、ダンパー、ホース、コンベヤベルトまで様々な用途に使用されている。また、食品包装としてようかんや豆腐のゴム風船様の容器やガラス瓶のパッキングなどにも使用され

ている。

ゴムは天然ゴムのほか合成ゴムとしてイソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロプレングム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムなど多くの種類がある。また、その成形にあたり加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、可塑剤、充てん剤など多くの添加剤が使用されている。

ゴム製器具・容器包装の規格基準は昭和 61 年 4 月 1 日、厚生省告示第 85 号により制定され、「食品、添加物等の規格基準」(昭和 34 年 4 月 1 日、厚生省告示第 370 号)の第 3 器具及び容器包装「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格」に記載されている。

その後、平成 18 年 3 月に厚生労働省告示 201 号により規格基準の改正が行われ、合成樹脂製器具については蒸発残留物試験の浸出用液が見直されたが、ゴムについては未だ見直しが行われておらず、両者に齟齬が生じて

いる。

また、これまで主に使用されてきた天然ゴム、合成ゴムのほか、シリコンゴムが汎用されており、熱可塑性エラストマーなども増加してきた。しかし、我が国の食品衛生法においてはゴムの定義がないため、ゴムと合成樹脂の分類が明確ではない部分がある。そのため、ゴムの定義や分類についても検討が必要である。

以上のことからゴム製器具・容器包装の安全性確保のため、規格基準のあり方やその内容等を見直すことが必要と考えられる。そこで今年度はゴム製器具・容器包装に関する我が国の規格基準と米国 FDA、欧州連合 (EU)、欧州各国、中国などの海外の規格基準の調査を行った。また、そこから見出された我が国の規格基準の問題点をまとめた。

B. 研究方法

我が国及び海外の食品用ゴム製器具・容器包装に関わる規制を収集し、翻訳を行った。また、国内外の関連する文献を収集するとともに、関連団体等についてもホームページなどから情報を集めた。

C. 研究結果及び考察

1. 食品衛生法におけるゴム製器具及び容器包装の規格基準

ゴム製器具・容器包装の規格基準は明治 33 年「飲食物用器具取締規則」により、「営業者はほ乳器具を鉛または亜鉛を含むゴムをもって製造することを得ず」として規制された¹⁾。その後、昭和 34 年に厚生省告示第 370 号により「食品、添加物等の規格基準」が制定され、第 3 器具及び容器包装の中で規制されることとなった。

昭和 57 年には厚生省告示第 20 号により第 3 器具及び容器包装の全面改正が行われたが、ゴムについては検討が遅れ、同時に改正は行われなかった。その後、昭和 61 年に合成樹脂の規格を参考に見直しが行われ、厚生省告示第

85 号により現行の規格が制定された。

現行の規格は「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格」の 3 に記載されている。

規格はほ乳器具以外のゴム製器具・容器包装とほ乳器具の 2 つに分類されている。前者では、材質試験としてカドミウム、鉛及び 2-メルカプトイミダゾリンの 3 項目、溶出試験としてフェノール、ホルムアルデヒド、亜鉛、重金属、蒸発残留物の 5 項目が規定されている。ほ乳器具では、2-メルカプトイミダゾリンを除く各項目が規定されているが、規格値はより低い、厳しい値となっている。

また、玩具のゴム製おしゃぶりにについては、ほ乳器具と同様に乳幼児が直接口にふくむものであるため、ほ乳器具の規格がそのまま適用され、「食品添加物等の規格基準 第 5 玩具」に記載されている²⁾。

1) 材質試験

① 鉛及びカドミウム

鉛及びカドミウムは食品一般用のゴムについては 100 µg/g、ほ乳器具では 10 µg/g 以上を検出してはならないとしている。鉛及びカドミウムはこれらを含む添加剤、または原料、添加剤の不純物に由来する。規格値は配合目的として意味をなさない量及びほ乳器具は乳幼児が直接口にふくむものであることを勘案して定められた¹⁾。

② 2-メルカプトイミダゾリン

2-メルカプトイミダゾリンはクロロブレンゴムなどの塩素を含むゴムに使用される加硫促進剤で、慢性毒性などが指摘されたことから、塩素を含むゴムについてのみ試験項目として設定された。塩素を含むゴムであるかどうかは昭和 61 年 厚生省生活衛生局長通知衛食第 64 号で炎色反応による判別法が示されている³⁾。

食品一般用のゴム製品については陰性とされている。一方、ほ乳器具では試験項目とされていないが、これは通常ほ乳器具には塩素を

含むゴムが使用されないためであり、規格の趣旨としては、2-メルカプトイミダゾリンはすべてのゴム製品で使用してはならないとされている²⁾。

2) 溶出試験

食品一般用ゴム製品は器具・容器包装の一部として使用されることが多いことから、合成樹脂と同様の方法に、各試験項目で指定された浸出用液を試料表面積 1 cm²につき 2 mL 用い、60℃で 30 分間 (100℃を超えて使用するものは 95℃で 30 分間) 放置することにより試験溶液を調製する。

ただし、ほ乳器具では乳首など表面積の測定が困難なものが多く、さらに使用実態を勘案して 1 g につき 20 mL の指定された浸出用液を用いて、40℃で 24 時間放置することにより試験溶液を調製することとしている¹⁾。

また、亜鉛及び蒸発残留物試験では、一般用ゴム製品及びほ乳器具で指定される浸出用液が異なる。

① フェノール

フェノールは、老化防止剤として使用されるスチレン化フェノールなどの分解物や不純物、有機充てん剤として使用されるフェノール樹脂中の未反応物などに由来して残存する可能性がある^{1,4)}。

フェノールは水を浸出用液として得られた試験溶液を 4-アミノアンチピリンで発色させ、吸光度により溶出量を測定する。規格値は一般用ゴム製品、ほ乳器具ともに 5 µg/mL 以下である。

② ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドは加硫促進剤のヘキサメチレンテトラミン、有機充てん剤として使用されるフェノール樹脂中の未反応物または分解物として残留する可能性がある^{1,4)}。

ホルムアルデヒドは水を浸出用液として得られた試験溶液を蒸留した後、アセチルアセトン法により測定する。規格値は一般用ゴム製品、ほ乳器具ともに陰性とされているが、この試

験法で陰性というのは実質的には 4 µg/mL 以下とされている⁵⁾。

③ 亜鉛

亜鉛は加硫剤、加硫促進剤の酸化亜鉛、加硫促進剤の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、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛などがゴムに大量に添加されるため、配合剤等の指標として試験項目とされており、亜鉛そのものが有害物質であるというわけではない^{1,4)}。

亜鉛は食品一般用ゴム製品では 4%酢酸、ほ乳器具では水を浸出用液として得られた試験溶液を原子吸光光度法または誘導結合プラズマ発光強度法により測定する。規格値は一般用ゴム製品では 15 µg/mL 以下、ほ乳器具では 1 µg/mL 以下とされている。

④ 重金属

重金属試験はゴムの製造の際に添加される顔料や添加剤等の不純物として混入する可能性がある重金属類を総量として規制する。

4%酢酸を浸出用液として得られた試験溶液を酸性下で硫化ナトリウムと反応させて生じる金属硫化物の呈色を、目視で鉛標準液の呈色と比較して判定する。

規格値は一般用ゴム製品、ほ乳器具ともに 1 µg/mL 以下 (鉛相当量として) である。ただし、この試験で検出できるのは硫化ナトリウムと反応して暗色～褐色を呈する鉛、銅、スズなどであり重金属すべてが検出できるわけではない^{1,4)}。

⑤ 蒸発残留物

蒸発残留物は食品に移行する不揮発性物質を総量として規制する規格である。

この項目は、合成樹脂製器具・容器包装のすべての個別規格においても試験項目とされているが、ゴム製品では浸出用液及び規格値が異なっている。一般用ゴム製容器包装では浸出用液として酒類並びに油脂及び脂肪性食品では 20%エタノール、それ以外の食品で pH 5 を超えるものは水、pH 5 以下のものは 4%酢酸、一般

用ゴム製器具及びほ乳器具では水を用いることとしている。水、20%エタノールでは加硫促進剤、酸化防止剤、有機補強剤が溶出し、4%酢酸では充てん剤の炭酸カルシウムなどが溶出する。

また、合成樹脂では油脂及び脂肪性食品の浸出用液としてヘプタンが使用されているが、ゴム製容器包装では20%エタノールを用いる。これはヘプタンの溶出力が油脂よりもはるかに強く、添加された可塑剤、軟化剤などの大部分及び低分子ポリマーが溶出するためである。ただし、ゴム製品の多数を占める器具では、対象食品にかかわらず、油脂及び脂肪性食品であっても、水のみで試験を行うこととなっている。

規格値は合成樹脂が原則として30 µg/mL以下であるのに対し、ゴムでは食品一般用は60 µg/mL以下、ほ乳器具は40 µg/mL以下である。これはゴムは合成樹脂に比べ高分子構造が緩和で、配合剤含量が多いこと、食品との接触面積が小さいことなどを勘案して設定された^{1,4)}。しかし、浸出用液は合成樹脂より溶出力が弱いものが使用され、規格値は合成樹脂より緩いことから、ゴム製器具・容器包装と合成樹脂製器具・容器包装との差異はかなり大きいと推測される。

3) ゴムの定義

食品衛生法では昭和61年厚生省生活衛生局長通知衛食第63号により、ゴム製の器具・容器包装又はおしゃぶりとは基ポリマー中のゴムの含有率が50%以上のものをいう²⁾としている。しかし、ゴムそのものについての定義はなされていない。

2. 諸外国におけるゴム製品に関する規制

1) 米国

① 連邦規則集 (Code of Federal Regulations : CFR)⁶⁾

米国FDAではCFR Title 21 §177.1210及び§177.2600で食品に接触する材料として、さらに同§175.300では樹脂コーティング及びポリマ

ーコーティングに使用できる基ポリマーとしてゴムの使用を認めている。

さらに「既認可食品成分」として1958年以前に使用が認められていた物質 (Prior sanctioned materials) を§181でリストアップしており、ゴム製食品包装の製造に使用することができる。ゴムに関する項目としては、§181.24 酸化防止剤、§181.27 可塑剤、§181.28 離形剤、§181.29 安定剤である。また、§182、§184、§186では普通の使い方をする限り一般的に安全とFDAが認めた食品あるいは食品添加物を (Generally Recognised as Safe : GRAS) としてリストアップしており、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ケイ酸亜鉛、炭酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、酸化カルシウム、カオリン (はくとう土)、酸化鉄等がゴムの添加剤として使用することができる。しかし、§181及び§182では公表されていない物質も存在する。

一方、§189は食品への使用を避けるべき物質をリストアップしたものであり、ゴムに係する物質としては§189.220の1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン (Flectol H)、§189.250のメルカプトイミダゾリン及び2-メルカプトイミダゾリンが挙げられる。

さらに、§177.1050 ブタジエン/スチレンエラストマーで変性されたアクリロニトリル/スチレンコポリマー、§177.1480 ニトリルゴム変性アクリロニトリルコポリマー、§177.1590 ポリエステルエラストマー、§177.1635 ポリ(p-メチルスチレン)及びそのゴム変性ポリマー、§177.1640 ポリスチレン及びそのゴム変性ポリスチレン、§177.1680 ポリウレタン、§177.2400 加硫されたパーフルオロカーボン弾性体、§177.2420 架橋ポリエステルで、熱可塑性エラストマーについての規格を設定している。

下記に§177.2600、§177.1210及び§175.300の各項目の要求事項についてまとめた。

Part 177 間接食品添加物：ポリマー

§177.2600 反復使用を目的としたゴム製品

反復使用を目的としたゴム製品天然ゴム、合

成ゴム、シリコンのほか、多種類の熱可塑性エラストマーの使用が認められている。モノマー別の製造または使用基準の他に、水性食品及び脂肪性食品に用いる製品については総抽出量が規定されている。ただし、この規格にはほ乳器具は適用されない。規格値は表1に示した。

総抽出量試験法：面積既知の細切した試料(切断面も面積に計上する)を、食品疑似溶媒(水性食品は蒸留水、脂肪性食品はヘキサン)に浸し、7時間還流する。その後、試料を新たな食品疑似溶媒に移し、さらに2時間還流する。試料を取り除き、それぞれの溶液をろつぼ中で

乾固し、残さの重量を測定する同様に空試験を行い、その差を総抽出量とする。

§177.1210 食品容器用シーリングガスケット付き密封容器

食品容器用シーリングガスケットに使用できる物質として、バラタゴム、エチレンプロピレン変性コポリマーエラストマー、天然ゴムが記載されている。さらにその目的とする使用温度や時間、食品の種類に合った条件で抽出を行った際のクロロホルム可溶抽出物量が規制されている。その規格値を表2に示した。

表1 FDA 177.2600 の総抽出量規格

対象食品 *	抽出用液	浸出条件		規格値
水溶性食品	蒸留水	還流	最初の7時間	20 mg/inch ²
			その後の2時間	1 mg/inch ²
脂肪性食品	n-ヘキサン	還流	最初の7時間	175 mg/inch ²
			その後の2時間	4 mg/inch ²

*: 乾燥食品に用いる製品及びほ乳びんのゴム製乳首には適用されない

表2 シーリングガスケットのクロロホルム可溶抽出物量規制値

シーリングガスケット組成の種類	クロロホルム可溶抽出物量規制値 (µg/g)		
	水抽出物	ヘプタン抽出物	アルコール抽出物
1. 可塑化ポリマー(非加硫または加硫あるいは他の方法で硬化した天然ゴム及び合成ゴムを含む)により熱溶解、溶液、プラスチックゾル、オルガノゾル、機械分散により成形したディスクまたはリング、またはラテックス	50	500	50
2. 可塑化ポリマー(非加硫の天然ゴム及び合成ゴムを含む)により予備成形したディスクまたはリング	50	250	50
3. 加硫した可塑化ポリマー(天然ゴム及び合成ゴムを含む)により予備成形したディスクまたはリング	50	50	50
4. ポリマーまたは樹脂コーティングされた紙及び板紙、プラスチックまたは金属箔により予備成形したディスクまたはリング	50	250	50
5. 乾燥食品にのみ使用する1、2、3、4に規定したシーリングガスケット(紙、板紙及びグラシン紙を含む)	試験不要		

クロロホルム可溶抽出物量試験法：適当なガラス容器に食品の種類ごとに擬似浸出液を上端から 1/4 インチまで加え、表 3 の使用条件に対応する時間及び温度で抽出を行う。ただし、ガラス容器は浸出液がシーリングガスケットに確実に接触するように置く。抽出液を白金皿上で乾固し、重量を測定した残さに 50 mL のクロロホルム

を加える。ろ紙ろ過後、再度クロロホルム抽出を行いこのろ液でろ紙を洗浄する。ろ液を重量既知の別の白金に集め、低温のホットプレート上で数 mL になるまで蒸発させる。残りの液を 100°C に保ったオーブン内で蒸発させる。白金皿をデシケーターに移し 30 分間放冷した後、白金皿の重量を測定してクロロホルム可溶抽出物量を求める。

表3 使用条件及び食品の種類における抽出条件

使用条件	食品の種類 (表4参照)	抽出溶媒及び抽出条件		
		水	ヘプタン *1,*2	8%アルコール
A. 高温殺菌 (100°C以上)	I, IV-B	121°C, 2 時間	-	-
	III, IV-A, VII	121°C, 2 時間	66°C, 2 時間	-
B. 沸騰水殺菌	II	100°C, 30 分間	-	-
	III, VII	100°C, 30 分間	49°C, 30 分間	-
C. 66°C以上での熱充てんまたは殺菌	II, IV-B	沸騰充てん, 38°Cに冷却	-	-
	III, IV-A	沸騰充てん, 38°Cに冷却	49°C, 15 分間	-
	V	-	49°C, 15 分間	-
D. 66°C以下での熱充てんまたは殺菌	II, IV-B, VI-B	66°C, 2 時間	-	-
	III, IV-A	66°C, 2 時間	38°C, 30 分間	-
	V	-	38°C, 30 分間	-
	VI-A	-	-	66°C, 2 時間
E. 室温充てん及び貯蔵 (容器中での熱処理なし)	II, IV-B, VI-B	49°C, 24 時間	-	-
	III, IV-A	49°C, 24 時間	21°C, 30 分間	-
	V	-	21°C, 30 分間	-
	VI-A	-	-	49°C, 24 時間
F. 冷蔵貯蔵(容器中での熱処理なし)	I, II, III, IV-A, IV-B, VI-B, VII	21°C, 48 時間	21°C, 30 分間	-
	VI-A	-	-	21°C, 48 時間
G. 冷凍貯蔵(容器中での熱処理なし)	I, II, III, IV-B, VII	21°C, 24 時間	-	-
H. 冷凍貯蔵(容器中で再加熱して使用する即席食品)*3	I, II, IV-B *4	100°C, 30 分間	-	-
	III, IV-A, VII *5	100°C, 30 分間	49°C, 30 分間	-

*1: ワックスのコーティング及びワックスでコーティングされたシーリングガスケットには適用できない

*2: コーティングの試験でヘプタンを抽出溶媒とした場合は抽出結果を 1/5 に補正する

*3: コーティングのみの使用条件

*4: 水溶液または、低級あるいは高級脂肪の水中油滴型エマルジョン

*5: 水溶液、高級あるいは低級の遊離油脂

表4 食品の種類

I	非酸性 (pH 5 を超える) の水性食品
II	酸性 (pH 5 以下) の水性食品
III	遊離の油脂を含有する水性の酸性または非酸性食品
IV	乳製品及びその変性品
	A 油中水滴型エマルジョン
	B 水中油滴型エマルジョン
V	水分の少ない油脂
VI	飲料
	A アルコールを含むもの
	B アルコールを含まないもの
VII	パン食品
VIII	乾燥固形食品 (試験不要)

Part 175 間接食品添加物：コーティング

§175.300 樹脂コーティング及びポリマーコーティング

コーティングに使用できる基ポリマーとしてブチルゴム、天然ゴム、塩素化ゴム、シリコンが記載されている。さらにその目的とする使用温度や時間、食品の種類に合った条件で抽出を行った際のクロロホルム可溶抽出物が規制されている。試験方法は上記と同じ

規格値

1 ガロン以下の使い捨て容器：0.5 mg/inch² 未満、容器の水容量の 50 µg/g 未満

1 ガロン以上の使い捨て容器：1.8 mg/inch² 未満、容器の水容量の 50 µg/g 未満

繰り返し使用する容器：18 mg/inch² 未満、容器の水容量の 50 µg/g 未満

繰り返し使用する容器以外のもの：18 mg/inch² 未満

②米国材料試験協会 (American Society for Testing and Materials : ASTM)

ASTM では、F1313-90 において、ゴム製乳首及びおしゃぶり中の N-ニトロソアミン 7 種類 (N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジエチルアミン、N-ニトロソジブチル

アミン、N-ニトロソモルホリン、N-ニトロソピペリジン、N-ニトロソピロリジン、N-エチルフェニルニトロソアミン) の含有量を規制している⁷⁾。また、F963-08 において、乳首型おしゃぶりではフタル酸ジオクチルを含有してはならず、ゴム製乳首は F1313 に適合しなければならない。また、表面塗布材料中の重金属の規格が設定されている。試験法及び規制値は後述の EN 71-3 と同じであるが、F963-08 では試験対象が表面塗布材料のみとなっている⁸⁾。

ニトロソアミン試験方法

試料を 1~2 mm の大きさに細切り、液体窒素を加えてホモジナイズする。その 5g を 250 mL の丸底フラスコに採り、ジクロロメタン 100 mL を加える。2 mL の内部標準液 (50 ng/mL ニトロソジフェニルアミン：NDPA) を加え、室温で一晩 (16~21 時間) 浸す。抽出液と試料をソックスレー抽出フラスコに移し、丸底フラスコを 25 mL のジクロロメタンで洗浄し洗液をソックスレー抽出フラスコに移す。1 時間ソックスレー抽出を行い、冷後抽出液をクデルナーダニッシュ濃縮装置に移し、ソックスレー抽出フラスコを 10 mL のジクロロメタンで 2 回洗浄し、洗液をエバポレーターに移す。抽出液

を濃縮して 2 mL とし、 α -トコフェノールを含有する鉱油を含むパーミアンドトラップ装置に移す。アルゴンガスを 400 mL/min で流し、ThermoSorb/N カートリッジに吸着させる。パーミチューブを 150°C の油浴で 1.5 時間加熱し、カートリッジを取り外す。20 mL のアセトン:ジクロロメタン (1:1) 混液をカートリッジに流し、その溶離液を約 5 mL まで濃縮する。その後、窒素ガスを吹き付けて濃縮し 2 mL とする。この液 8 mL を Gas Chromatograph-Thermal Energy Analyzer (GC-TEA) に導入して分析を行う。

規格値

各 N-ニトロソアミン溶出量: 0.01 mg/kg 以下

N-ニトロソアミン総溶出量: 合計 0.02 mg/kg 以下

2) ヨーロッパ

① 欧州連合 (EU)

欧州連合は、食品に接触することを意図した製品の安全性を確保するために、その基本的な考え方を 1976 年に総括指令 76/893/EEC で示した。これはその後改訂され 89/109/EEC となり、さらに全面的に改訂されて Regulation (EC) No 1935/2004 に引き継がれている⁹⁾。

この中で、規格を設定する予定の対象物のリストの中にゴムとシリコンがプラスチックと分けて記載されている。しかし、これまでのところプラスチックが中心であり、それ以外の材質については進んでおらず、材質をゴムに限定したものでは 93/11/EEC の乳首及びおしゃぶり中のニトロソアミンについての指令のみである¹⁰⁾。

その他、ゴムに限定したものではないが 76/769/EEC 及びその改正指令では危険物質のリストを作成し、これらの物質及び物質を含む製品についての上市と使用を禁止、もしくはは上市できる条件や使用条件を規定してい

る¹¹⁾。

以下に Regulation (EC) No 1935/2004、93/11/EEC、76/769/EEC 及び 2005/84/EC¹²⁾ (76/769/EEC の改正) の要求事項についてまとめた。

Regulation(EC) No 1935/2004 80/590/EEC 及び 89/109/EEC の廃止及び、食品と接触することを意図する材料及び製品に関する規則⁹⁾

この規則の基調を成す原則は、食品に直接的にあるいは間接的に接触することが意図された材料あるいは製品は、ヒトの健康を害する物質が食品に移行してはならない、また食品の組成に受け入れ難い変化や味覚や臭覚といった官能的性質を悪化させることを充分防止できるほど不活性でなければならないとしており、その具体策としてポジティブリストの作成、総移行量及び特定物質の移行限度値 (SML) の設定が挙げられている。しかし、前記のようにゴムについては未設定である。付属文書 I では規格を設定する予定の対象物リストとして材質別に 17 項目が挙げられている。この中でゴムとシリコンはプラスチックと分けて別項目とされている。

付属文書 I での分類

1. Active and intelligent materials and articles, 2. Adhesives, 3. Ceramics, 4. Cork, 5. Rubbers, 6. Glass, 7. Ion-exchange resins, 8. Metals and alloys, 9. Paper and board, 10. Plastics, 11. Printing inks, 12. Regenerated cellulose, 13. Silicones, 14. Textiles, 15. Varnishes and coatings, 16. Waxes, 17. Wood

93/11/EEC エラストマーまたはゴム製乳首及びおしゃぶりからの N-ニトロソアミン及び N-ニトロソ化可能物質の移行¹⁰⁾

本指令は、食品に関する科学委員会により N-ニトロソアミン及び N-ニトロソ化可能物質はヒトの健康を害するおそれがあると判断されたため、89/109/EEC 条項 2 のヒトの健康を害する物質が食品に移行してはならない