

という項目に従って制定されたものである。

ニトロソアミン試験方法：試験方法が付属文書として記載されているが、この試験方法は代替法が確立するまでの一時的な方法と記載されている。現在は後述の EN 12868 による方法により試験が行われる。

規格値

N-ニトロソアミン溶出量：合計 0.01 mg/kg 以下

N-ニトロソ化可能物質溶出量：合計 0.1 mg/kg 以下

76/769/EEC 危険物質及び調剤の上市と使用の制限に関する理事会指令¹¹⁾ 及び **2005/84/EC**¹²⁾

76/769/EEC では危険物質のリストを作成し、これらについて上市と使用を禁止、もしくは上市できる条件や使用条件を規定している。2005/84/EC では危険物質リストへ6種類のフタル酸エステル類が追加された。

使用条件

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ブチルベンジル (BBP)：玩具・育児用品への使用禁止 (0.1%以下)、

フタル酸ジイソノニル (DINP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP)、フタル酸ジ-*n*-オクチル (DNOP)：口に入れる可能性のある玩具・育児用品への使用禁止 (0.1%以下)

② 欧州評議会 (Council of Europe, CoE)

欧州評議会(CoE)はヨーロッパの約 50 カ国が参加する国際組織であり、欧州連合とは異なる組織であるが、欧州連合のほぼすべての加盟国が加盟している。器具・容器包装に関して、欧州評議会は欧州連合に先駆けて動く場合が多い。

ゴム製品に関しては 2004 年に政策綱領 Resolution ResAP (2004) 4¹³⁾を作成しており、総移行量、N-ニトロソアミン、N-ニトロソ化可能物質及び芳香族アミンを規

制している。さらに技術文書 No.1 によりゴム製品の製造に使用できる物質リストを公表している (ただし、一部作成中)。

また、同様にシリコーンに関する政策綱領 Resolution ResAP (2004) 5¹⁴⁾を作成している。シリコーン製品とはシリコーンゴム、液体シリコーン、シリコーンペースト、シリコーン樹脂から構成され、シリコーンゴムと有機物ポリマーのブレンドの場合は、重量比でシリコーンモノマー量が大きい場合のみ本 Resolution の対象となる。一方、食品添加物として使用されるシリコーンは対象外であるが、乳化剤として使用するポリシロキサンは対象とされる。

この Resolution では総移行量限度値による規制の他、技術文書 No.1 によりシリコーンポリマーの製造に使用できる物質リストを公表している。

以下に Resolution ResAP (2004) 4 及び Resolution ResAP (2004) 5 について要求事項をまとめた。

Resolution ResAP (2004) 4 食品に接触することを意図したゴム製品に関する政策綱領¹³⁾

本 Resolution はゴムを材料または構成成分として含む食品に接触することを意図した最終製品に適用される。熱可塑性エラストマー、合成樹脂や他の材質とゴムとのブレンドも本 Resolution の対象となる。

ゴム製品は以下の3つのカテゴリーに分類される。

カテゴリー1：乳首、ベビーフードに接触するゴム製品であって食品接触面積、食品と接触する場合の温度、食品と接触する時間、使用頻度により成分の移行が考えられる製品、

カテゴリー2：食品接触面積、食品と接触する場合の温度、食品と接触する時間、

使用頻度により成分の移行が考えられる製品 ($R_{total} > 0.001$)

カテゴリー 3 : 成分の移行を無視できる製品 ($R_{total} < 0.001$)

$$R_{total} = R_1 \times R_2 \times R_3 \times R_4$$

R_1 = 食品または飲料との接触面積 (cm^2) / 100。ただし、接触面積が 100 cm^2 を超える場合は常に $R_2 = 1$ とする

$R_2 = 0.05e^{0.023T}$ (T =接触温度, $^{\circ}\text{C}$)。ただし、接触温度が 130°C を超える場合は常に $R_2 = 1$ とする

R_3 = 食品または飲料との接触時間 (hour) / 10。ただし、10 時間を超える場合は常に $R_3 = 1$ とする

$\text{Log } R_4 = 2 \text{ log } N$ (N =食品または飲料との接触回数)。ただし、 $N < 1000$ の場合は常に $R_4 = 1$ とする

カテゴリー 1 及び 2 の製品では、総移行量 (60 mg/kg 以下、溶出条件は 2002/72/EC に準拠)、N-ニトロソアミン (不検出 : 検出限界 0.01 mg/kg 、93/11/EEC に準拠)、N-ニトロソ化可能物質 (不検出、検出限界 0.1 mg/kg) 及び芳香族アミン (不検出) が規制される。その他、技術文書 No.1 ではゴム製品の製造に使用できる物質をリストアップしており、一部の物質では特定物質移行限度値 (SML) が設定されている。また、乳首の場合は総移行量及び SML の限度値を規定の $1/5$ の値としている。

一方、カテゴリー 3 の製品では、特別な場合を除き溶出試験は課されない。

Resolution ResAP (2004) 5 食品接触用途に使用するシリコーンに関する政策綱領¹⁴⁾

本 Resolution はシリコーンエラストマー、液体シリコーン、シリコーンペースト、シリコーン樹脂、ポリシロキサンと有機ポリマーとのコポリマーやポリマーブレンドによって製造された製品が適用される。食品添加物として使用され

るシリコーンは対象外である。

これらシリコーン製品については、総移行量限度値 (10 mg/cm^2 または 60 mg/kg 以下) が設定されている。その他、技術文書 No.1 ではゴム製品の製造に使用できる物質をリストアップしており、一部の物質では特定物質移行限度値 (SML) が設定されている。なお、溶出試験の条件は 82/711/EEC、85/572/EEC、90/128/EEC、93/8/EEC、97/48/EEC 及びその改正指令に準拠することとしている。

③ 欧州標準規格 (European Standards, EN)

欧州標準規格 (EN) とは、欧州標準化委員会 (CEN) により作成される EU 地域の標準規格である。EU 連合を含む加盟国は EN を各自の国家規格に反映し、EN と相反する規格がないように調整しなくてはならない。

そのうち子供用または介護用製品について、EN 1400-3 及び EN 12868 でおしゃぶり、EN 14350 では乳用乳首を含む飲用器具の規格を別に設定している¹⁵⁻¹⁷⁾。

EN 1400 子供用または介護用製品 - 乳幼児用おしゃぶり¹⁵⁾

エラストマー及びゴム製おしゃぶりを構成する素材及びそれらの周辺機材を対象とし、材質別に規制項目が異なる。加硫ゴムでは重金属類、N-ニトロソアミン及び N-ニトロソ化可能物質、メルカプトベンゾチアゾール、酸化防止剤 (BHT、Antioxidant 2246)、シリコーンゴムでは重金属、N-ニトロソアミン及び N-ニトロソ化可能物質、揮発性物質、熱可塑性エラストマーでは重金属及び N-ニトロソアミン及び N-ニトロソ化可能物質、熱可塑性合成樹脂では重金属の規格が設定されている (表 5)。

重金属類の測定対象及び試験方法は EN 71-3 と同じであったが、規制値はより低く設定されている。また、N-ニトロソアミン及び N-ニトロソ化可能物質の試験方法は後述の EN 12868 に準拠する。

表5 EN 1400、EN 12868 及び EN 14350 の規格

規格	対象となる材質	試験条件	規格値
EN1400	加硫ゴム	37°C, 1 時間	
及び	シリコーンゴム		Sb 15, As 10, Ba 100, Cd 20, Cr 10
EN14350	熱可塑性エラストマー 熱可塑性合成樹脂	試料の 50 倍量の 0.07mol/L HCl	Pb 25, Hg 10, Se 100 mg/kg
	加硫ゴム	40±2°C, 24±0.5 時間	ニトロソアミン 0.01mg/kg
	シリコーンゴム	試料 10g/人工唾液 40g	ニトロソ化可能物質 0.1mg/kg
	熱可塑性エラストマー		
	加硫ゴム	40°C, 24 時間	メルカプトベンゾチアゾール, 8mg/kg
		1cm ² /2mL(水、3%酢酸)	Antioxidant BHT, 30 µg/100 mL or 60 µg/dm ² Antioxidant 2246, 15 µg/100 mL or 30 µg/dm ²
	シリコーンゴム	200°C, 4 時間加熱	揮発性物質 減量 0.5%(m/m)
EN12868	エラストマー ゴム	40±2°C, 24±0.5 時間 試料 10g/人工唾液 40g	11 種類のニトロソアミンの総量 0.01mg/kg ニトロソ化可能物質 0.1mg/kg

メルカプト-ベンゾチアゾール及び酸化防止剤 (BHT、Antioxidant2246) 試験方法

試料 1 cm²あたり 2 mL の水または 3%酢酸を加え、40°Cで 24 時間抽出する。固形成分を取り除き、分液ロートに移し、ジクロロメタンを加えて振とうする。ジクロロメタン層を採取し、水層に再度ジクロロメタンを加えて振とうする (ジクロロメタンの量は 2 回の合計量で 50 mL)。採取したジクロロメタン層を合わせ、慎重に蒸発乾固した後、その残留物をアセトニトリル 5 mL に溶解し、UV 検出器付き液体クロマトグラフ (HPLC-UV) で分析する。

揮発性物質試験方法: 約 10 g の試料を約 2 cm²に細切り、重量を測定する。200°Cで 4 時間加熱する。冷後、重量を測定し、試料の減量分を%で表す。

規格値: Sb: 15、As: 10、Ba: 100、Cd: 20、Cr: 10、Pb: 25、Hg: 10、Se: 100 mg/kg
メルカプト-ベンゾチアゾール: 8 mg/kg

BHT: 30 µg/100 mL、Antioxidant2246: 15 µg/100 mL

揮発性物質: 0.5%

EN 12868 子供用または介護用製品ーエラストマーまたはゴム製の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溶出量¹⁶⁾

11 種類のニトロソアミン (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-ニトロソジプロピルアミン、N-ニトロソジブチルアミン、N-ニトロソピペリジン、N-ニトロソピロリジン、N-ニトロソモルホリン、N-ニトロソジベンジルアミン、N-ニトロソジイソノニルアミン、N-ニトロソ N メチル N フェニルアミン、N-ニトロソ N エチル N フェニルアミン) 及び N-ニトロソ化可能物質溶出量の定量法を説明したものの。

ニトロソアミン試験方法

試料 10 g を人工唾液 (NaHCO₃ 4.2 g, NaCl 0.5 g, K₂CO₃ 0.2 g, NaNO₂ 30 mg を蒸留水 1 L に溶解し、pH 9 に調整したもの) 40 mL に浸して 40°Cで 24 時間穏やかに振とうする。抽出液を 50 mL のメスシリンダーに移し、試料を 4 mL の人工唾液で洗浄する。洗浄液をメスシリンダーに加え、蒸留水で 50 mL とした

ものを試験溶液とする。このうち40 mL採り、内部標準溶液 (N-ニトロソイソプロピルアミン 200 ng/mL アセトン溶液) と水酸化ナトリウム溶液 (1 mol/L) を各1 mLずつ加えN-ニトロソアミン用試験溶液とする。残りの10 mLをN-ニトロソ化可能物質用試験溶液とする。

N-ニトロソアミン—方法① 試験溶液を25 gの珪藻土カラムに通した後、ジクロロメタン60~80 mLをカラムに注ぎ、クデルナーダニッシュ濃縮装置用フラスコ (K-Dフラスコ) に約40 mL採取する。2 mLのヘキサンと沸騰石を加えた後、濃縮して2 mLとする。窒素ガスを吹き付け1 mLまで濃縮し、GC-TEAにより定量する。

N-ニトロソアミン—方法② 試験溶液を分液ロートに移し、ジクロロメタン20 mLを加えて振とうする。ジクロロメタン層を採取し、水層に再度ジクロロメタン20 mLを加えて振とうする。採取したジクロロメタン層は合わせて、硫酸ナトリウムで脱水後、ろ過する。ろ液をK-Dフラスコに入れ、2 mLのヘキサンと沸騰石を加えた後、濃縮して2 mLとする。窒素ガスを吹き付け1 mLまで濃縮し、GC-TEAにより定量する。

N-ニトロソ化可能物質—方法① 試験溶液に1 mol/Lの塩酸1 mLを加えて振とうし、暗所に30分間放置する。その後、1 mol/Lの水酸化ナトリウム溶液2 mLと内部標準溶液 (N-ニトロソイソプロピルアミン 200 ng/mL アセトン溶液) を添加し、8 gの珪藻土カラムに通した後、ジクロロメタン25~30 mLをカラムに注ぎ、K-Dフラスコに約15 mL採取する。2 mLのヘキサンと沸騰石を加えた後、濃縮して2 mLとする。窒素ガスを吹き付け1 mLまで濃縮し、GC-TEAにより定量する。

N-ニトロソ化可能物質—方法② 試験溶液に1 mol/Lの塩酸1 mLを加えて振とうし、暗所に30分間放置する。その後、1 mol/Lの

水酸化ナトリウム溶液2 mLと内部標準溶液 (N-ニトロソイソプロピルアミン 200 ng/mL アセトン溶液) を添加し、分液ロートに移し、ジクロロメタン10 mLを加えて振とうする。ジクロロメタン層を採取し、水層に再度ジクロロメタン10 mLを加えて振とうする。採取したジクロロメタン層を合わせてK-Dフラスコに入れる。2 mLのヘキサンと沸騰石を加えた後、濃縮して2 mLとする。窒素ガスを吹き付け1 mLまで濃縮し、GC-TEAにより定量する。

規格値

N-ニトロソアミン溶出量：合計 0.01 mg/kg 以下

N-ニトロソ化可能物質溶出量：合計 0.1 mg/kg 以下

EN 14350 子供用または介護用製品—飲用器具¹⁷⁾

ボトル、カップ及びほ乳用乳首、ストロー、注ぎ口などの飲用アクセサリなどを対象とした規格である。ただし、本規格ではおしゃぶりは対象外である。本規格は材質別に規制項目が異なっている。材質は加硫ゴム、シリコーンゴム、熱可塑性エラストマー、ガラス及び熱可塑性合成樹脂に分類している。加硫ゴム、シリコーンゴム、熱可塑性エラストマーの要求項目、試験方法及び規制値はEN 1400と同じである (表5)。

④ ドイツ

ドイツでは食品に接触して使用する天然ゴム及び合成ゴム製品とシリコーン製品についてドイツ連邦リスク評価研究所 (Bundesinstitut für Risikobewertung: BfR) が推奨基準を作成しており、いずれもポジティブリストにより使用してよい添加剤の種類及び使用基準を定めている^{18,19)}。また、天然ゴム及び合成ゴム製品では実際の使用条件によって製品を分類し、総移行量や注意が必要な固有の化合物について別に規制している。

BfR 推奨基準 XXI 天然及び合成ゴムをベースとする製品¹⁸⁾

BfR 推奨基準 XXI では食品と接触するゴム製品を、実際の使用条件によって4種のカテゴリーと1種の特種カテゴリーに分類し、カテゴリーごとにポジティブリスト及び総移行量の限度値を規定している(表6)。さらにN-ニトロソアミン及びN-ニトロソ化可能物質、アミン類、亜鉛、鉛、アクリロニトリル、ホルムアルデヒド等の注意が必要な固有の化合物も規制している(表7)。

カテゴリー1：食品との接触が24時間～数ヶ月間と考えられる製品

カテゴリー2：食品との接触が長くても24時間食品と考えられる製品

カテゴリー3：食品との接触が長くても10分間の食品と考えられる製品

カテゴリー4：食品との接触が極めて短時間且つ小面積であり、食品への移行を考慮しなくてもよいと考えられる製品

特殊カテゴリー：食品の摂取により直接口に入れるか、または口に含むことが予見されるもの。玩具の乳首、おしゃぶり、マウスピース、風船等も含む。

溶出条件

浸出用液として蒸留水、10%エタノールまたは3%酢酸から使用する食品にあった溶媒を選択して、各カテゴリーで規定された溶出条件で試験する(表6)(ただし、油脂・脂肪性食品に対応する溶媒は後日公表するとしている)。特殊カテゴリーでは浸出用液として蒸留水を使用する。カテゴリー4では溶出試験は要求項目にないため行わない。

表6 BfR 推奨基準 XXI-天然及び合成ゴムをベースとする製品の総移行量規格

カテゴリー	製品例	浸出用液 ^{*1}	試験条件	規制値
カテゴリー1	貯蔵容器、容器のライニング	蒸留水	40°C, 10日間	50 mg/dm ²
24時間以上数ヶ月以下の接触	大表面積のライニング 缶、瓶等のシーリング	10%エタノール 3%酢酸		50 mg/dm ² 150 mg/dm ² ^{*2}
カテゴリー2	食品供給ホース、瓶のキャップ	蒸留水	40°C, 24時間	20 mg/dm ²
長くても24時間食品と接触	蒸気鍋用シーリング、蓋のシール バルブのボール	10%エタノール 3%酢酸		20 mg/dm ² 100 mg/dm ² ^{*3}
カテゴリー3	搾乳用ゴム、ミルクマシン用ホース	蒸留水	40°C, 10分間	10 mg/dm ²
長くても10分間食品と接触	ポンプパッキン、膜、コルベン コンベアーベルト、食品用手袋	10%エタノール 3%酢酸		10 mg/dm ² 50 mg/dm ² ^{*4}
カテゴリー4	コンベアーベルト、ロールの被覆 液体食品用パッキン、栓	要求項目なし		
特殊カテゴリー	玩具及び風船	蒸留水	40°C, 24時間	50 mg/dm ²
食品の摂取に用いられるか、口に含むことが予見されるもの	乳首、おしゃぶり、乳頭保護具、歯がため、歯の保護具	蒸留水	40°C, 24時間	20 mg/dm ²

*1：油脂、脂肪性食品の疑似溶媒については今後検討予定

*2：その内、有機化合物量 50 mg/dm²

*3：その内、有機化合物量 20 mg/dm²

*4：その内、有機化合物量 10 mg/dm²

表7 BfR 推奨基準 XXI-天然及び合成ゴムをベースとする製品の特定物質の規格

試験項目	規格値	
	カテゴリー1～3	特殊カテゴリー
材質試験		
亜鉛含有量	3.0%	1.0%
鉛汚染度	0.003%	0.001%
溶出試験 *1		
ニトロソアミン	1.0 µg/dm ²	10 µg/kg *2
ニトロソ化可能物質	-	0.1 mg/kg *3
第一級アリルアミン	20 µg/L	20 µg/L
第二級アルキルアリルアミン	1 mL/L *4	1 mL/L *4,*5
第二級脂肪族、環式脂肪族アミン	5 mg/dm ²	-
ホルムアルデヒド	3 µg/mL	3 µg/mL
N-フェニル-N'-(1,3ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン	0.3 mg/L *6	-
第一級芳香族アミン	50 µg/L	50 µg/L
その他の製造基準		
ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛	0.1 mg/kg エラストマー成分 *7	
可溶性タンパク質	-	可能な限り低減させる
抗菌剤	推奨基準に提示されていない物質は使用してはならない	

*1: 溶出条件は原則として表 10 に準拠

*2: 溶出条件は 40°C 1 時間 人工唾液

*3: 風船の場合は 5 µg/dm²

*4: N-エチルフェニルアミンとして

*5: おしゃぶり、歯固め: 0.5 µg/mL

*6: 搾乳用及び牛乳用ホースのみ(溶出条件: 40°C 10 分 ミルクまたは水)

*7: カテゴリー4も対象とする

総移行量及び規制値

総移行量の規制値は表 6、その他の化合物の規制値は表 7 に示した。

BfR 推奨基準 XV シリコーン¹⁹⁾

BfR 推奨基準 XV ではシリコーン油、シリコーン樹脂及びシリコーンエラストマー(シリコーンゴム)について規定している。それぞれに使用してよい物質及びその使用基準を設定している。さらにシリコーン樹脂では完全に縮合させ、食品への移行を可能な限り低減させること、シリコーンエラ

ストマーでは揮発性有機物が 0.5%以上、抽出物成分が 0.5%以上溶出してはならないとしている。また、シリコーンエラストマーの中で乳首、おしゃぶり、歯がため、義歯支持具は別項目とされ、使用できる物質がさらに制限されている。

⑤ オランダ

包装・食品用器具規則 第 III 章 ゴム製品²⁰⁾

オランダにおけるゴム製品の法規制は

CoE の Resolution と類似している。製品を3つのカテゴリーに分類し、ポジティブリストにより使用してよい添加剤の種類及び使用基準を定めている。その他、総移行量の限度値、乳首及びおしゃぶりではN-ニトロソアミン及びN-ニトロソ化可能物質の溶出量、カテゴリー1及びカテゴリー2では6-アミノヘキサンラクタム、芳香族アミン、ベンズチアゾール、ジベン

ジルアミン、メルカプタンを規制している(表8及び9)。

カテゴリー1：使用方法により特に注意が必要な製品(乳首、おしゃぶりを含む)

カテゴリー2：食品接触面積、食品と接触する場合の温度、食品と接触する時間、使用頻度により成分の移行が考えられる製品($R_{total} > 0.001$)

表8 オランダ法規-包装・食品用器具規則-ゴム製品の総移行量規格

カテゴリー	浸出用液	規格値
カテゴリー1	蒸留水	
使用方法により特に注意が必要な製品 (乳首、おしゃぶりを含む)	3%酢酸	20 mg/dm ² *
	10%エタノール	
	オリーブ油	
カテゴリー2 ($R_{total} > 0.001$)	蒸留水	60 mg/dm ²
食品に接触する面積、温度、時間、使用頻度により成分の移行が考えられる製品	3%酢酸	100 mg/dm ²
	10%エタノール	60 mg/dm ²
	オリーブ油	60 mg/dm ²
カテゴリー3 ($R_{total} < 0.001$) 成分の移行を無視できる製品		規格なし

浸出用液、温度及び時間は欧州指令 85/572/EEC 及びその改正指令の溶出条件に準拠、ただし、固形食品用製品については除外

*：乳首及びおしゃぶりの場合は製品1個あたり 20 mg

表9 オランダ法規-包装・食品用器具規則-ゴム製品の化合物別規格

試験項目	規格値 *1,*2	
	カテゴリー1	カテゴリー2
N-ニトロソアミン *3	0.01 mg/kg	-
N-ニトロソ化可能物質 *3	0.1 mg/kg	-
6-アミノヘキサンラクタム	1.5 mg/dm ²	15 mg/dm ²
第一級芳香族アミン	検出限界以下	検出限界以下
ベンズチアゾール	0.05 mg/dm ²	0.5 mg/dm ²
ジベンジルアミン	0.05 mg/dm ²	0.5 mg/dm ²
メルカプタン	検出限界以下	検出限界以下

*1：溶出条件は表12に準拠

*2：カテゴリー3は試験項目なし

*3：乳首及びおしゃぶりのみ

カテゴリー 3 : 成分の移行を無視できる製品 ($R_{total} < 0.001$)

(R_{total} の計算方法は Resolution ResAP (2004) 4 と同じ)

また、本規格では対象となる材質をエラストマーとしており、許可原料リストにシロキサンが挙げられていることから、シリコンゴムも合成ゴムと同様に本規格の対象となる。

3) 中国

中国では GB4806.1-94 で食品用ゴム製品、GB4806.2-94 でゴム製乳首について規格を定めている。いずれも使用できるモノマー

及び添加剤は GB 9685 に記載されたものとしており、ポジティブリスト制が導入されている。その他、蒸発残留物、過マンガン酸カリウム消費量、亜鉛、重金属などの規制がある。

① GB4806.1-94 食品用ゴム製品の衛生規格²¹⁾

食品用ゴム製品については、GB 9685 に記載される助剤を使用して製造すること、異臭、異物が無いことや溶出液に着色が無いことその他に、材質試験でアクリロニトリル、溶出試験で蒸発残留物、過マンガン酸カリウム消費量、亜鉛、重金属を規制している (表 10)。

表 10 GB4806.1-94 食品用ゴム製品の衛生規格

試験項目	浸出用液	試験条件	規格値	
			高圧用ガスケット	その他の製品
溶出試験 *				
蒸発残留物	4%酢酸	60°C, 30 分間	-	2000 mg/L
	65%エタノール	60°C, 30 分間	-	40 mg/L
	水	60°C, 30 分間	50 mg/L	30 mg/L
	ヘキサン	還流, 30 分間	500 mg/L	2000 mg/L
過マンガン酸カリウム消費量	水	60°C, 30 分間	40 mg/L	40 mg/L
亜鉛	4%酢酸	60°C, 30 分間	100 mg/L	20 mg/L
重金属 (Pb として)	4%酢酸	60°C, 30 分間	1.0 mg/L	1.0 mg/L
材質試験				
残留アクリロニトリル			11 mg/kg	11 mg/kg

*: 溶出試験は 1cm² あたり 2 mL の浸出用液を用いて行う

表 11 GB4806.2-94 ゴム製乳首の衛生規格

試験項目	浸出用液	試験条件	規格値
蒸発残留物	4%酢酸	60°C, 2 時間	120 mg/L
	水	60°C, 2 時間	30 mg/L
過マンガン酸カリウム消費量	水	60°C, 2 時間	30 mg/L
亜鉛	4%酢酸	60°C, 2 時間	30 mg/L
重金属 (Pb として)	4%酢酸	60°C, 2 時間	1.0 mg/L

溶出試験は製品ごと (20~50 g) に 20 mL の浸出用液を用いて行う

②GB4806.2-94 ゴム製乳首の衛生規格²²⁾
 ゴム製乳首については、GB 9685 に記載される助剤を使用して製造すること、異臭、異味、異物が無いこと、溶出液に着色や濁りが無いことの他に、溶出試験で蒸発残留物、過マンガン酸カリウム消費量、亜鉛、重金属を規制している (表 11)。

3. 国内の学術団体におけるゴム製品に関する規制

我が国のゴムに関する学術団体である日本ゴム協会は、衛生問題研究分科会において「ゴム製食品用器具及び容器包装等に関するポジティブリスト」²³⁾及び「ゴム製品の安全衛生に関する文献抄訳集」²⁴⁾を発行している。しかし、前者は主に米国 FDA のゴムに関するポジティブリストの翻訳であり、我が国のゴム業界がこれらの化合物しか製造に使用しないという業界の自主基準ではない。

4. 現行規格基準の問題点と海外の状況

ゴム製器具・容器包装の規格基準について検討を進めていく中で問題点として挙げ

られた蒸発残留物試験の浸出用液、ゴムの定義と材質区分、ゴム製品の区分、規格項目、ポジティブリストについて、現行法と今回調査した諸外国の規制を比較し表にまとめた (表 12)。

1) 蒸発残留物試験の浸出用液

我が国の食品衛生法では、溶出試験の蒸発残留物の浸出用液として、ゴム製品では器具と容器包装で浸出用液が異なる。

ゴム製容器包装では、酒類と油脂または脂肪性食品に使用する場合は 20%エタノール、それ以外の食品で pH 5 以下では 4%酢酸、pH 5 を超える場合には水を用いることとなっているが、器具では対象食品に関わらず水である。合成樹脂製品においても、以前は器具の浸出用液は 4%酢酸のみであったが、平成 18 年厚生労働省告示第 201 号による改正により容器包装と同様に対象食品に応じて 4 種類の浸出用液から選択することとなっている。水のみでは対象食品に対する安全性を担保する上で十分とは言えず、対象食品に応じた浸出用液に変更することが必要である。

表 12 現行規格基準の問題点と各国の状況

問題点	日本	米国	欧州
蒸発残留物 器具	水	容器包装と同じ	容器包装と同じ
浸出用液 脂肪性食品	20%エタノール	ヘキサン	オリーブ油
ゴムの分類及び材質区分	ゴム(区分なし)	ポリマー(各種合成ゴム、エラストマー毎に区分)	ゴム(ゴムとシリコーンを区分)
ゴム製品の区分	一般、ほ乳器具	ほ乳器具、反復使用、ガスケット等	一般、ほ乳器具
ニトロソアミンの規格	無	各 0.01mg/kg 以下 合計 0.02mg/kg 以下	溶出計 0.01mg/kg 以下 ニトロソ化可能物質合計 0.1mg/kg 以下
ポジティブリスト	無	有	無 (CoE、ドイツなどでは有)

また、油脂及び脂肪性食品の浸出用液が酒類と同じ20%エタノールであることについては根拠が明確ではない。米国 CFR 177.2600 の総抽出量試験及び中国 GB4806.1-94 の蒸発残留物試験では、ゴム製品についても合成樹脂製品と同様にヘキサン還流で抽出を行っている。また、欧州評議会及びオランダでは、欧州指令 2002/72/EC のプラスチックの溶出条件に準拠して主にオリーブ油を使用している。この問題については、来年度の本研究において、代表的な試料を用いてオリーブ油と各種溶媒による溶出試験を行い、総移行量または蒸発残留物量を比較することにより最適な浸出用液及び試験条件を検討する予定である。

2) ゴムの定義および材質による区分

我が国の食品衛生法では特にゴムの定義が定められておらず、合成樹脂とゴムの区分が明確ではない。合成樹脂とゴムの中間に位置する材質については一部で混乱が生じている。

米国ではゴムは合成樹脂と同様にポリマーに分類しており、ゴムという分類はない。ポリマーの中で、各種合成樹脂と並んで天然ゴム、各種合成ゴム、シリコン、各種熱可塑性エラストマーを記載し、それぞれについて規格を設定している。

一方、欧州各国ではそれぞれの規制の中で定義し、対象となる材質および製品を明確にしている。また、欧州連合では EU 指令 2002/72/EC において天然ゴム、合成ゴム、シリコンは合成樹脂に該当しないとしており、さらに Regulation (EC) No 1935/2004 及び CoE の Resolution ResAP ではゴムとシリコンは別項目としている。熱可塑性エラストマーはこれらのゴム及びシリコンの定義に入らないことから、合成樹脂に分類している。また、EN 1400 及び EN14350 では材質を加硫ゴム、シリコンゴム、熱可塑性エラストマ

一、熱可塑性合成樹脂に分類している。

3) ゴム製器具・容器包装の区分

我が国の規格ではほ乳器具とそれ以外の一般用ゴム製器具・容器包装の2つに分類しており、ほ乳器具では規格値が低く設定されている。また、ゴム製おしゃぶりについてもほ乳器具の規格が適用される。

今回調査した諸外国の規制でも、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、米国では乳首やおしゃぶりの他に、反復使用を目的としたゴム製品、シーリングガスケットおよびコーティングといった使用目的によって分類されている。

一方、欧州評議会及び欧州各国では乳首やおしゃぶり以外の製品について、食品との接触時間、温度、頻度などからいくつかのカテゴリーに分類しており、各カテゴリーで要求事項、試験項目、規制値などが異なっていた。

4) 規格項目

我が国の規格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。

今回調査した多くの国や地域では、乳首やおしゃぶり中のニトロソアミヤニトロソ化可能物質の含有量または溶出量を規制している。しかし、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。

ニトロソアミンはその発がん性が知られており、ほ乳乳首やおしゃぶりなど乳幼児用の製品においては十分な配慮が必要である。来年度は我が国の乳首等のニトロソアミンにつ

いて調査を行う必要がある。

その他、国や地域ごとに様々な試験項目が存在した。

5) ポジティブリスト

ポジティブリストは、食品接触用途のゴム製品を製造する際に使用してもよい、すでに安全性が評価されたモノマーや添加剤のリストであり、ゴム製品の安全性を担保する上で重要なものである。

今回調査した米国、ドイツ、中国では、食品接触用途のゴムの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を国として定めており、欧州評議会では推奨基準として作成中である。それらのリストでは、化合物名を記載するだけでなく必要に応じて使用量または溶出量の制限を行っている。

欧州連合でも合成樹脂のポジティブリストがもうすぐ完成することから、今後ポジティブリストを作成する候補の一つとなっている。

我が国では国が定めるポジティブリストはもちろん、ゴム業界が定める自主基準としてのポジティブリストも存在しない。

D. 結論

今回、諸外国のゴム製器具・容器包装に関する規制と我が国の法規制を比較検討したところ、器具、油脂または脂肪性食品用の浸出用液、ゴムの定義や区分、ニトロソアミンの規制、ポジティブリスト制などでいくつかの課題が見出された。そこで、来年度以降これらの問題点についてさらに検討を行い、我が国のゴム製品の安全性確保のための方策を検討するとともに、現行の規格基準の改正原案を作成する予定である。

E. 参考文献

- 1) 成田昌稔, 食品衛生研究, 36, 7-24 (1986)
- 2) 昭和 61 年 4 月 7 日 厚生省生活衛生局

長通知 衛食第 63 号 (1986)

- 3) 昭和 61 年 4 月 7 日 厚生省生活衛生局長通知 衛食第 64 号 (1986)
- 4) 河村葉子, 器具・容器包装の規格基準とその試験法 (ISBN 4-8058-2663-0), p88-100 (2006)
- 5) 昭和 42 年 3 月 8 日 厚生省環境衛生局食品化学課長通知 環食化第 7006 号 (1967)
- 6) Code of Federal Regulations, <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&tpl=%2Findex.tpl>
- 7) ASTM F1313-90, Standard Specification for Volatile N-Nitrosamine Levels in Rubber Nipples on Pacifiers (2005)
- 8) ASTM F963-08, Standard Consumer Safety Specification on Toy Safety (2008)
- 9) Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council, on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC (2004)
- 10) Commission Directive 93/11/EEC, concerning the release of the N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers (1993)
- 11) Council Directive 76/769/EEC, on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (1976)
- 12) Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council, amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in

- toys and childcare articles) (2005)
- 13) Council of Europe Resolution RESAP (2004) 4, rubber products intended to come into contact with foodstuffs (2004)
- 14) Council of Europe Resolution RESAP (2004) 5, silicones used for food contact applications (2004)
- 15) European Committee for Standardization, EN 1400 Child use and care articles - Soothers for babies and young children - Chemical requirements and tests (2002)
- 16) European Committee for Standardization, EN 12868 Child use and care articles - Methods for determining the release of N-Nitrosamines and N-Nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers (1999)
- 17) European Committee for Standardization, EN 14350 Child use and care articles - Drinking equipment (2004)
- 18) ドイツ連邦リスク評価研究所推奨基準, XXI 天然及び合成ゴムをベースとする製品 (2007)
- 19) ドイツ連邦リスク評価研究所推奨基準, XV シリコーン(2007)
- 20) オランダ法規, 包装・食品用器具規則
- 第 III 章 ゴム製品 (2002)
- 21) 中華人民共和国国家標準 GB4806.1-94 食品用ゴム製品の衛生規格(1994)
- 22) 中華人民共和国国家標準 GB4806.2-94 ゴム製乳首の衛生規格 (1994)
- 23) 日本ゴム協会 衛生問題研究分科会, ゴム製食品用器具及び容器包装等に関するポジティブリスト 第4版 (2002)
- 24) 日本ゴム協会 衛生問題研究分科会 日本ゴム工業会食品医療用品部会, ゴム製品の安全衛生に関する文献抄訳集 (2005)
- F. 健康危害情報
なし
- G. 研究発表
1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし
- H. 知的財産権の出願・登録状況
なし

器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究

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 中里 光男 東京都健康安全研究センター

研究要旨

食品と接触して使用される器具・容器包装、中でも合成樹脂製品の材質中には、原料に由来する残存モノマー、樹脂の劣化防止や機能性付与のための各種添加剤、製造工程中に生ずる副反応物等、多くの化学物質が存在している。これら化学物質の多くは規格基準において規制されておらず、その実態が明らかでないものも多い。今回はそのような中から以下の2題についてその実態解明のため研究を実施した。

食品用のポリメタクリル酸メチル（PMMA）製品中に残存する揮発性化合物について、その分析法を検討し、製品中の残存量を調査した。市販PMMA等の製品24検体を用い、ヘッドスペース-GC/MSにより検索した結果、23化合物を同定した。このうち、比較的ピークが大きかった17化合物について定量を行ったところ、全検体からメタクリル酸メチルが190～7,900 µg/g、アクリル酸メチルが26～810 µg/g、トルエンが15検体から2～1,300 µg/g、スチレンが1検体から860 µg/g検出された。メタクリル酸メチルはPMMAの原料モノマー、その他は共重合体又はポリマー添加材由来の原料モノマー、原料モノマー中の不純物、樹脂製造工程で使用された溶剤等が残存したものと推察された。また、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、2-メチルプロパナール、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、*trans*-3-ヘプテン、ヘプタン、*cis*-3-ヘプテン、*trans*-2-ヘプテン、*cis*-2-ヘプテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、2,4,4-トリメチル-2-ペンテン及び1-オクテンも検出されたが、これらの残存量はいずれも100 µg/g以下であった。今回の調査で高濃度に検出された化合物については、今後溶出試験を行う予定である。

食品用のポリウレタン製品中に残存するイソシアネート類の測定法を検討し、製品中の残存量を調査した。市販ポリウレタン製品41検体を用い、LC/MS/MSにより検索した結果、すべての検体からイソシアネートが検出され、多量に残存する製品も認められた。そのうち、軟質ウレタンフォーム製品中のイソシアネート合計量は0.01～0.55 mg/kg（イソシアネート基(NCO)として）であった。一方、ウレタン塗装製品やウレタンコーティング繊維製品の多くから1.0 mg/kg（NCOとして）を超えるイソシアネートが検出され、さらにウレタン塗装木製品では50.5 mg/kg（NCOとして）と多量に検出された。検出されたイソシアネートは主に *tolylene*-2,6-diisocyanate、*tolylene*-2,4-diisocyanate 及び 4,4'-diphenylmethane diisocyanate であり、これらが食品用ポリウレタンの主原料モノマーと判断された。その

他、試料によっては phenyl isocyanate、hexamethylene diisocyanate 等も検出されたがいずれも少量であった。今回の調査で多量のイソシアネートが残存することが明らかとなったことから、今後溶出試験を行う予定である。

研究協力者

六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所	藤巻 照久	神奈川県衛生研究所
大野 浩之	名古屋市衛生研究所	石井 里枝	埼玉県衛生研究所
安野 哲子	東京都健康安全研究センター	岩松 巳佳子	長野県環境保全研究所
金子 令子	東京都健康安全研究センター	景山 知子	静岡県環境衛生科学研究所
羽石 奈穂子	東京都健康安全研究センター	中野 昌枝	静岡市環境保健研究所
大森 清美	神奈川県衛生研究所		

<その1> ポリメタクリル酸メチル製品中に残存する揮発性化合物の分析

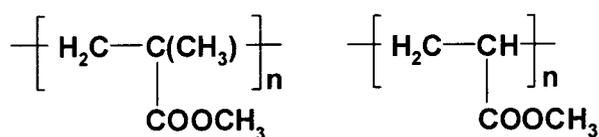
研究協力者 大野浩之 名古屋市衛生研究所
研究協力者 金子令子 東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は、透明度が高く、軽くて耐衝撃性に優れた特性を有しており、熱可塑性形成や着色が容易であることから、無機ガラスの代用品として航空機、自動車、光学機器、照明器具、電気器具、医療用品等の様々な分野で広く利用されている。

食品に直接接触する用途としては、コップ、しょう油差し、保存容器のように繰り返し又は比較的長期間食品と接触して使用される台所用品に用いられることが多い。

PMMA はメタクリル酸メチルを主成分とする熱可塑性プラスチックであり、分子内にアクリル基を有するアクリル樹脂の一種である。アクリル樹脂にはポリアクリル酸エステルとポリメタクリル酸エステルがあり、後者はメタクリル樹脂と総称されている。厳密にはこのうちのメチルエステルが PMMA であるが、市販品のほとんどが PMMA であるか、又はアクリル酸メチルとの共重合体であることから、一般にこれらを「メタクリル樹脂」又は「アクリル樹脂」と呼ぶことが多い。



ポリメタクリル酸メチル
(PMMA)

ポリアクリル酸メチル

PMMA の製造は、メタクリル酸メチルを原料モノマーとして重合により合成されるが、その製造過程において未反応のモノマーが材質中に残存することが知られている。厚生省

の調査において、PMMA 材質中にはモノマーが 0.02~0.82% 程度残存し、20% エタノールに溶出しやすいことが報告されている¹⁾。このため、我が国では昭和 57 年、ポリメタクリル酸メチルの個別規格において、メタクリル酸メチルの溶出量が 15 µg/ml を超えてはならないと定められた²⁾。

著者らは、平成 18 年度厚生労働科学研究において「アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂製器具及び玩具中に残存するアクリロニトリル、1,3-ブタジエン及びそれらの関連化合物の分析法の検討」を行い、ヘッドスペース-GC/MS を用いてアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂製品中の揮発性物質の分析を行った。その結果、ABS 樹脂中には原料モノマーであるアクリロニトリル及び 1,3-ブタジエンだけではなく、それらの関連化合物も残存していることを明らかにした³⁾。このため、ABS 樹脂と同様に硬質で厚手の製品が多い PMMA においても、揮発性の高い化合物が残存する可能性が高いと考えられた。

PMMA のモノマーであるメタクリル酸メチルの合成法には、アセトンシアンヒドリン法とイソブチレン法が知られている。前者は、アセトンと青酸からアセトンシアンヒドリンを合成し、加水分解後メチル化する方法である。後者は二段酸化法とメタクリロニトリル法に分かれるが、いずれもイソブチレン又は *tert*-ブタノールを出発原料として、メタクリル酸か、又はメタクロレインを経由して合成

する方法である⁴⁾。

従って、PMMA 中には揮発性成分として原料モノマーだけでなく、モノマーの出発原料や反応副生成物等も残存する可能性がある。しかし、PMMA 中の揮発性残存化合物の報告はメタクリル酸メチル以外には見当たらず、残存実態は不明である。

そこで今回、ヘッドスペース-GC/MS 法を適用し、PMMA 製品中に残存する揮発性化合物の検索を行い、検出された未知化合物の同定及びそれらの残存量の測定を行ったので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

名古屋市内の小売店で購入した、「メタリクル樹脂」、「アクリル樹脂」、「PMMA」等と表示されていた食品用途の器具及び容器 24 検体：コップ 4 検体、計量カップ 4 検体、しょう油差し 4 検体、スパイス入れ 3 検体、スパイスミル 2 検体、保存容器 3 検体（このうち 1 検体は容器の蓋の部分）、調味料入れ、調理用ボール、コーヒードリッパー及びオイルスプレー各 1 検体

2. 試薬及び標準溶液

N,N-ジメチルアセトアミド (DMA) : 特級、和光純薬工業(株)製

2-メチル-1-ブテン (純度 98.0%以上)、2-メチル-2-ブテン (純度 95.0%以上)、2-メチルプロパナール (イソブチルアルデヒド、純度 97.0%以上)、アクリル酸メチル (純度 99.0%以上)、プロピオン酸メチル (純度 99.0%以上)、イソ酪酸メチル (純度 99.0%以上)、メタクリル酸メチル (純度 99.8%以上)、*trans*-3-ヘプテン (純度 98.0%以上)、

ヘプタン (純度 99.0%以上)、*cis*-3-ヘプテン (純度 95.0%以上)、*cis*-2-ヘプテン (純度 95.0%以上)、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン (純度 98.0%以上)、2,4,4-トリメチル-2-ペンテン (純度 98.0%以上)、トルエン (純度 99.5%以上)、1-オクテン (純度 97.0%以上)、酢酸メチル (純度 99.5%以上)、1-ヘキセン (純度 95.0%以上) 及びピバル酸メチル (純度 98.0%以上) : 東京化成工業(株)製

trans-2-ヘプテン、スチレン、アセトン及びエチルベンゼン : 特級、和光純薬工業(株)製
イソブチレン (イソブテン) 標準ガス : イソブテン 8.00% (バランスガス : 窒素)、ジーエルサイエンス(株)製

標準溶液 : 各標準品 1.0 g を DMA で希釈して 20 ml とし (50 mg/ml)、この液を DMA で 0.1~25 mg/ml の濃度になるように適宜希釈して調製した。

3. 装置及び器具

ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS) : 6890N Network GC System、5973 inert Mass Selective Detector、Agilent Technologies 社製

フーリエ変換赤外分光分析計 (FT-IR) : FTS175、Bio-Rad Laboratories 社製

熱分解ガスクロマトグラフ (熱分解 GC) : 熱分解装置 JHP-3S 型 (日本分析工業(株)製) に GC-353 型 GC (ジーエルサイエンス(株)製) を装着したもの

ヘッドスペース用バイアル : 容量 20 ml のアルミキャップ式バイアル、Agilent Technologies 社製

バイアル用セプタム : 四フッ化エチレン樹脂 (PTFE) / シリコーンラバーセプタム、ジーエルサイエンス(株)製

ガスタイトシリンジ：プレッシャーロック
シリンジ（1 ml）に横穴針を装着、Precision
Sampling 社製

恒温槽：ガスクロマトグラフ島津 GC-14B
のオープン、(株)島津製作所製

4. GC/MS 測定条件

カラム：DB-1（内径 0.25 mm、長さ 60 m、
膜厚 1 μm ）、Agilent Technologies 社製

カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$ （7 min） $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 -250°C （4 min）

注入口温度：200 $^{\circ}\text{C}$

トランスファーライン温度：250 $^{\circ}\text{C}$

イオン源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

キャリアーガス：He、1.0 ml/min（定流量）

スプリット比：1：10

イオン化電圧：70 eV（EI モード）

測定モード：SCAN（ m/z 20 \sim 200）

5. FT-IR 測定条件

1 回反射／ダイヤモンド水平 ATR 法

6. 熱分解 GC 測定条件

1) 熱分解装置

オープン及びニードル温度：250 $^{\circ}\text{C}$

熱分解温度：590 $^{\circ}\text{C}$

2) GC

カラム：CP-Sil 19CB（内径 0.25 mm、長さ
25 m、膜厚 1.2 μm ）、Varian 社製

カラム温度：50 $^{\circ}\text{C}$ $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -290°C

注入口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

検出器温度：280 $^{\circ}\text{C}$

検出器：水素炎イオン化検出器

キャリアーガス：He、1.5 ml/min

スプリット比：1：30

7. ヘッドスペース法

細切した試料 0.5 g をヘッドスペース用バ
イアルにはかり、DMA 2.5 ml を加えて直ちに
セプタムで密栓した。このバイアルを常温で
1 日以上放置して試料を十分に膨潤させた。
次いで 90 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中で適宜振り混ぜて 1 時
間加熱し、ガスタイトシリンジを用いてヘッ
ドスペースガス 0.5 ml を抜きとり、GC/MS
に注入した。得られた各化合物の定量イオン
のピーク面積を用いて絶対検量線法により定
量した。ただし、メタクリル酸メチルが 2,500
 $\mu\text{g}/\text{g}$ を超えた試料については、試料量を 0.1
 \sim 0.25 g の範囲で適宜減らして測定した。

8. 検量線の作成

ヘッドスペース用バイアルに DMA 2.5 ml
を加え、各化合物の標準溶液 5 \sim 50 μl を適宜
添加して直ちにセプタムで密栓した。このバ
イアルを 90 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中で適宜振り混ぜて 1
時間加熱し、ガスタイトシリンジを用いてヘ
ッドスペースガス 0.5 ml を抜きとり、GC/MS
に注入した。得られた各化合物の定量イオン
のピーク面積を用いて絶対検量線法により検
量線を作成した。

9. 添加回収試験

細切した試料（しょう油差し No.1）0.5 g
をヘッドスペース用バイアルにはかり、DMA
2.5 ml 及び各化合物の標準溶液を加えて直
ちにセプタムで密栓した。このバイアルを常
温で 1 日以上放置して試料を十分に膨潤させ
た後、前述のヘッドスペース法と同様に測定
した。ただし、メタクリル酸メチルの場合は、
試料量を 0.1 g とした。

10. 材質鑑別

FT-IR 及び熱分解 GC により得られた IR スペクトル及びパイログラムを標準品の IR スペクトル及びパイログラムと比較することにより材質を判定した。

C. 研究結果及び考察

1. 残存化合物の同定

試料 24 検体を用い、ヘッドスペース GC/MS により SCAN 測定を行った。GC の分析カラムは汎用カラムである無極性の DB-1 (内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1 μ m) を用い、カラム温度は 40°C で 7 分間保持後、250°C まで毎分 20°C で昇温し、250°C で 4 分間保持した。図 1 に試料から得られたトータルイオンクロマトグラムを示した。

全ての検体から保持時間 12.33 分(No.7)にピークが検出された。このピークは標準品の

マススペクトル及び保持時間からメタクリル酸メチルと同定した。

保持時間 6.88、7.63、9.97、11.81、13.57、14.02 及び 15.35 分にも比較的大きい 7 つの未知ピークが検出された。これらのピークの検出頻度は 1 検体のみのものからほぼ全検体まで様々であった。これらのマススペクトルについて、NIST (US National Institute of Standards and Technology) ライブラリーを用いて検索した結果、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、アクリル酸メチル、イソ酪酸メチル、トルエン、1-オクテン及びスチレンのマススペクトルと一致した。そこで、各標準品を入手して測定を行いマススペクトル及び保持時間を調べたところ、いずれも未知ピークとよく一致したため、上記の化合物であると同定した。

上記 8 つのピークと比べると小さかったが、

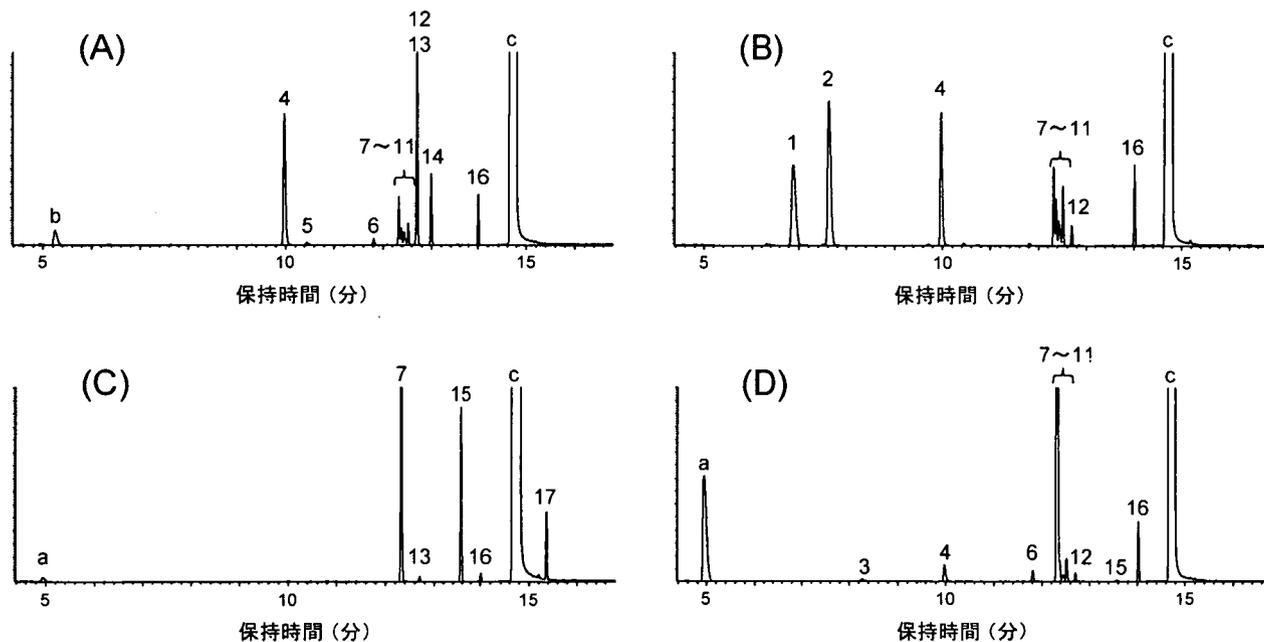


図 1 試料のトータルイオンクロマトグラム

(A):しょう油差し No.4、(B):スパイス入れ No.1、(C):スパイス入れ No.3、(D):保存容器 No.3

1~17:表1の番号に対応、その他 a:イソブチレン、b:ネオペンタンと考えられる未知ピーク、c:DMA
カラム:DB-1(内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1 μ m)

保持時間 8.26、10.44、12.39、12.44、12.47、12.52 及び 13.00 分にも 7 つの未知ピークが検出された。これらのピークについても同様に NIST ライブラリーにより検索を行い、入手した標準品のマススペクトル及び保持時間を比較することにより、2-メチルプロパナール(イソブチルアルデヒド)、プロピオン酸メチル、*trans*-3-ヘプテン、ヘプタン、*cis*-3-ヘプテン、*trans*-2-ヘプテン及び 2,4,4-トリメチル-2-ペンテンであると同定した。

また、数種の試料から保持時間 12.70 分にもピークを検出したが、このピークからは異なる 2 つのマススペクトルが得られ、同じ保持時間を有する 2 つの化合物の存在が示唆された。そこで、この 2 つのマススペクトルについてもライブラリー検索を行い、標準品のマススペクトル及び保持時間との比較を行った結果、*cis*-2-ヘプテン及び 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンであると同定した。

さらに、コップや保存容器等の数種の試料から保持時間 4.95 分、しょう油差し 1 検体から保持時間 5.25 分にも比較的大きい 2 つの未知ピークが検出された。これらのピークのマススペクトルをライブラリー検索した結果、イソブチレン(イソブテン、2-メチルプロペン、CAS No.115-11-7)とネオペンタン(2,2-ジメチルプロパン、CAS No.463-82-1)のものとよく一致した。イソブチレンは標準ガスを手入れし、そのマススペクトル及び保持時間から同定することができたが、ネオペンタンについては標準品が入手できず同定できなかった。また、定量に必要なこれらの化合物の標準溶液を入手することはできなかった。イソブチレンは、前述のようにメタクリル酸メチル合成法のひとつであるイソブチレン法の出発原料である。従って、この方法により合成

されたモノマーを使用した製品の一部に未反応体として残存したものと推定された。

その他、微小ではあったが、保持時間 6.32、7.46、9.71、12.65 及び 15.01 分に未知ピークが検出され、それぞれアセトン、酢酸メチル、1-ヘキセン、ピバル酸メチル及びエチルベンゼンであると同定した。

以上のように、試料 24 検体から 23 化合物を同定することができた。

各化合物の定量については、標準溶液が入手できなかったイソブテン、検出ピークが微小であったアセトン、酢酸メチル、1-ヘキセン、ピバル酸メチル及びエチルベンゼンの 6 化合物を除き、17 化合物を対象とした。表 1 に測定対象化合物の一覧、図 2 にそれぞれのマススペクトルを示した。

2. 残存化合物の由来

メタクリル酸メチルは、前述のように PMMA の原料モノマーが製造過程で未反応体として残存したものである。

アクリル酸メチルは、メタクリル酸メチルにアクリル酸メチルを加えた共重合体由来、又はポリマー添加材として使用されたアクリル樹脂の原料モノマー、もしくはメタクリル酸メチルの不純物として混入したものではないかと推察された。

後述するように、材質鑑別の結果ではアクリル酸メチルとの共重合体と認められる試料はなかった。しかし、市販の PMMA 製押出板と成形材はメタクリル酸メチルと少量のアクリル酸の低級エステル類との共重合体であるとの記載がある⁵⁾。アクリル酸メチルが少量であったため、FT-IR や熱分解 GC では感度が十分ではなく確認できなかった可能性がある。また、ポリオレフィン等衛生協議会の

表1 測定対象化合物

	化合物	CAS No.	保持時間 (min)		定量イオン (m/z)	定量限界 (µg/g)	検量線の直線性範囲 (µg/g)
			DB-1	DB-624			
1	2-メチル-1-ブテン	563-46-2	6.88	8.03	70	2	2 - 100
2	2-メチル-2-ブテン	513-35-9	7.63	8.75	70	2	2 - 100
3	2-メチルプロパナル (イソブチルアルデヒド)	78-84-2	8.26	10.73	43	5	5 - 500
4	アクリル酸メチル	96-33-3	9.97	11.97	55	10	10 - 2,000
5	プロピオン酸メチル	554-12-1	10.44	12.28	57	5	5 - 500
6	イソ酪酸メチル	547-63-7	11.81	13.34	43	5	5 - 500
7	メタクリル酸メチル	80-62-6	12.33	13.84	100	10	10 - 2,500
8	trans-3-ヘプテン	14686-14-7	12.39	13.17	98	2	2 - 500
9	ヘプタン	142-82-5	12.44	13.15	100	2	2 - 500
10	cis-3-ヘプテン	7642-10-6	12.47	13.28	98	2	2 - 500
11	trans-2-ヘプテン	14686-13-6	12.52	13.32	98	2	2 - 500
12	cis-2-ヘプテン	6443-92-1	12.70	13.52	98	2	2 - 500
13	2,4,4-トリメチル-1-ペンテン	107-39-1	12.70	13.52	112	2	2 - 500
14	2,4,4-トリメチル-2-ペンテン	107-40-4	13.00	13.73	112	2	2 - 500
15	トルエン	108-88-3	13.57	14.82	91	2	2 - 2,000
16	1-オクテン	111-66-0	14.02	14.75	112	10	10 - 500
17	スチレン	100-42-5	15.35	16.55	104	10	10 - 2,000