

ゴム製器具・容器包装の規格基準に関する研究

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

食品衛生法で定めるゴム製器具・容器包装の規格基準の見直しを目的として、本年度は、我が国で使用されるゴム製品の実態調査、ほ乳用乳首及びおしゃぶり中の *N*-ニトロソアミン類の調査、ラテックスアレルギーについての調査を行った。

ゴムは食品と接触する各種器具・容器包装において、製品そのものまたは部品の一部として広く使用される。原料ゴムには天然ゴムのほか各種合成ゴムが存在することから、ゴムの種類毎にそれらの用途、使用対象となる食品の種類、使用温度、食品との接触時間、成形時に使用される添加剤及びその配合量について調査を行った。シリコンゴムはほ乳用乳首、各種パッキン、菓子型などの一般家庭用製品に広く使用されており、その使用条件も様々である。食品用機械のチューブ、配管、ガスケットなどは油性食品には用いられず、使用温度は 100℃以下であった。一方、天然ゴム及びシリコンゴム以外の合成ゴムは主に食品用機械のガスケット、ダイヤフラム、リング、並びに手袋などに使用されていた。使用温度が高い場合や油性食品に接触する用途では耐熱性や耐油性を有するものが使用されるなど、使用条件により様々な材質が使用されていた。また、シリコンゴムでは充てん剤、可塑剤、加工助剤、架橋剤、硬化剤及び触媒、シリコンゴム以外の合成ゴム及び天然ゴムでは加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、老化防止剤、安定剤、分散剤、可塑剤、滑剤、着色剤、補強剤といったより多くの添加剤が使用されていた。

ゴム製品には製造時に添加される加硫促進剤に由来する第二級アミン類やその反応物である *N*-ニトロソアミン類が残存することがある。*N*-ニトロソアミン類の中には発がん性を有するものがあるため、ほ乳用乳首及びおしゃぶりに対しては多くの国や地域で規制が行われているが、我が国の食品衛生法では *N*-ニトロソアミン類の規格は定められていない。そこで我が国のほ乳用乳首における *N*-ニトロソアミン類の残存について文献調査を行うとともに、市販のほ乳用乳首及びおしゃぶり中の *N*-ニトロソアミン類、*N*-ニトロソ化可能物質類の分析を行った。*N*-ニトロソアミン類については天然ゴム及びイソプレングム製品で7検体中5検体から *N*-ニトロソジベンジルアミンのみが検出された。*N*-ニトロソ化可能物質類については *N*-ニトロソジベンジル化可能物質が4検体から検出されたほかに、*N*-ニトロソジメチル、*N*-ニトロソジエチル及び *N*-ニトロソジブチル化可能性物質が1検体から検出された。いずれも EU の基準より低かった。一方、シリコンゴム製品からはいずれも検出されな

出されなかった。

天然ゴム製品では最終製品に残留するアレルギー誘発性タンパク質（ラテックスアレルギー）によりラテックスアレルギーを引き起こすことが知られており、重篤な場合にはアナフィラキシーショックで死に至るケースもあり得る。しかし、食品用ゴム製器具・容器包装におけるラテックスアレルギーの規制は、国内、海外ともに行われていない。天然ゴム製品が食品と接触した場合、ラテックスアレルギーが食品に移行し、その食品を摂取して発症したケースもある。そのため、食品に接触する用途では溶出タンパク質量の少ない天然ゴム製品やラテックスフリーの製品を使用することが望ましい。また、天然ゴム製品についてはアレルギーを引き起こす可能性についての表示など対応を検討する必要がある。

来年度は我が国のゴム製品の安全性確保のために、管理の方策、原料ゴムの分類、規制すべき項目、試験法などについて検討し、改正原案を作成する予定である。

研究協力者

石川正夫、河野政美、北村隆司、工内康史、
西川和男、上田 武、斎藤健一：日本ゴム工業会

大槻雅章、菅沼紀之：シリコン工業会

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

芹澤俊夫：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

植田新二：(財) 化学物質評価研究機構

阿部 裕：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

ゴム製品は食品接触用途の器具として、ほ乳器具用乳首、へら、密封容器のパッキン、まな板、手袋などの家庭用品から、食品製造・加工装置の各種パッキン、ホース、ダンパー、コンベヤベルトなどの食品工業用途まで広く使用されている。また、ようかんや豆腐の風船様容器や瓶詰のガスケットなど容器包装としても使用されている。その他、器具・容器包装ではないが食品衛生法の範疇としては、おしゃぶり、ゴム風船、歯がためなどの乳幼

児用玩具にも使用されている。

我が国のゴム製器具・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。一方で、食品と接触して使用されるゴム製品の材質は多様化しているが、規格基準はほ乳器具とそれ以外の区分しかない。また、合成樹脂の規格基準に対して蒸発残留物試験の浸出用液などで齟齬が生じている。そのため、ゴム製品の安全性向上を図るためにゴム製品の規格基準の見直しが必要である。

本研究ではゴム製器具・容器包装の安全性確保のために、ゴム製器具・容器包装の規格基準全般について見直しを行い、規格基準の改正原案を作成することを目的とする。

そこで本年度は、我が国のゴム製品の使用実態及び使用添加剤の調査、ほ乳用乳首及びおしゃぶり中のN-ニトロソアミン類の調査を行い、また、ラテックスアレルギーについての問題点をまとめた。

B. 研究方法

1. ゴム製器具・容器包装の実態調査

ゴム製器具・容器包装の使用実態及び製造時に配合される添加剤についてゴム製造事業者へのアンケート調査を行い、その結

果をまとめた。また、文献調査も行った。

2. N-ニトロソアミン類

市販のほ乳用乳首及びおしゃぶり中の N-ニトロソアミン類について文献調査を行うとともに、市販のほ乳用乳首及びおしゃぶりのうち、天然ゴム製4検体、イソブレンゴム製3検体、シリコンゴム製5検体の12検体を試料とし、EN 12868 に準じて新たに開発した方法を用いて試験を行った。対象とした N-ニトロソアミン類は 10 種類で測定は GC/MS を使用した。

3. ラテックスアレルギー

ラテックスアレルギーの実態や規制に関する情報を文献、資料、関連団体のホームページなどから収集した。

C. 研究結果及び考察

1. ゴム製器具・容器包装の実態調査

ゴムは製品自体がゴムで作られるほ乳器具用乳首、まな板、手袋、ホースなど、主要部分がゴム製であるコンベヤベルト、ローラー、製品の一部となるパッキン、ガスケット、O

リング、ダイヤフラム、バルブなど、多くの食品用器具・容器包装に使用されている。

その材質となる原料ゴムは、天然ゴムのほか、合成ゴムとしてイソブレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロブレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム（ニトリルゴム）、水素化ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴムなどがある。

また、その成形にあたり多種多様な添加剤が使用されている、主な添加剤とその作用、代表的な化合物を表1にまとめた。

そこで、本研究班の研究協力者に依頼し、それぞれが所属する日本ゴム工業会、シリコン工業会、日本グローブ工業会、日本調理用手袋協会などの会員会社に対してアンケート調査を行った。内容は、各社で製造するゴム製器具・容器包装について、用途、接触する食品の種類、使用温度、食品との接触時間、使用添加剤及び配合量などである。また、添加剤やその配合量などについては、ゴム配合データハンドブック¹⁾及びゴム工業便覧²⁾より補足した。

表1 ゴムの成形に使用される添加剤の作用と代表的な化合物

添加剤	作用	代表的な化合物
加硫剤	原料ゴムの分子間に架橋を生じさせ強固な結合を作り、弾性や強度を飛躍的に増大させるとともに溶剤による膨潤性を減少させる	硫黄
架橋剤	硫黄以外によりゴムに架橋を生じさせる	有機過酸化物
加硫促進剤	加硫に際し、不活性の環状硫黄(S8)を開環させることにより少量で加硫速度を増大させる	チアゾール系化合物 チウラム系化合物
加硫助剤	加硫促進剤と併用し低濃度で加硫効率を増加させ、特性を変化させる	酸化亜鉛
架橋助剤	架橋剤と併用し低濃度で架橋効率を増加させ、特性を変化させる	水酸化カルシウム 酸化マグネシウム
充てん剤 補強剤	圧延、押出しなどの加工性を改善するために比較的大量に加える	カーボンブラック タルク
老化防止剤	光、熱、空気中の酸素、溶剤その他の作用により経時的に硬化、軟化、粘着化、亀裂発生あるいは弾性喪失などの物性が低下するのを遅延させる	フェノール系化合物
安定剤	物性を初期またはそれに近い値に保持する	水酸化カリウム
分散剤	水系への固形配合剤の分散を容易にする	界面活性剤
滑剤	金型から製品の取出しを容易にする	ステアリン酸

添加剤の配合量は、各製造事業者の慣例に従い、天然ゴム及び合成ゴムではベースポリマー100に対する配合量（parts per hundred parts of rubber : phr）、シリコンゴムでは全体を100とした時の配合率で記載した。

1) シリコンゴム

シリコンゴムはシロキサン結合を基本骨格とするポリマーのうちゴム状のものをいう。耐熱性、耐寒性、耐候性に優れ、酸素やオゾン、紫外線に対してきわめて安定であるが、機械的強度が他のゴムに比較しやや劣る。

シリコンゴムはその性状からミラブル型（High Consistency Rubber : HCR）と液状ゴム型（Liquid Silicone Rubber : LSR）に分類される。また、LSRには100～200℃で硬化する加熱硬化タイプと室温で硬化する室温硬化タイプ（Room Temperature Vulcanizing : RTV）が存在するが、通常LSRというと成型用の加熱硬化型液状ゴムを指す。また、RTVは硬化機構により縮合反応架橋型（縮合型）と付加反応架橋型（付加型）に細分される。

HCRは耐熱性・耐寒性に優れ原料も安価で

あるが、成形加工に大型の装置やノウハウが必要とされる。一方、LSR及びRTVは液状であるため射出成形が可能であり、複雑なデザインや精密許容差部品の成形、同一材料での連続成形に適する。しかし、HCRに比べて高価である。また、RTVは硬化と同時に他の材質とよく接着するという特徴がある。

シリコンゴム製品の使用事例を表2に示す。

シリコンゴムは、一般家庭用製品ではほ乳用乳首、醤油差し、弁当箱、ポットのパッキン、お菓子の型などに広く使用されている。射出成形が可能なLSR及びRTVはほ乳用乳首、お菓子の型、クッキングスプーンやシートなどに使用される。さらにRTVは他の材質との接着性の良さから醤油さしや弁当箱といった他材質との複合製品にも使用される。HCRは耐熱性・耐寒性に優れるため主に冷蔵するものや使用温度が高いものに使用される。接触する食品の種類は水性が中心であるが酸性や油性の食品にも使用される。また、使用温度も冷蔵から180℃と幅が広い。

表2 シリコンゴム製品の使用事例

用途	種類	接触する食品の種類				使用温度（℃）		食品との接触時間
		水性	酸性	酒類	油性	通常	最高	
ほ乳用乳首	LSR	○	○			室温～40	100 ^{*1}	10～30分
醤油さしのノズル・ふた・パッキン	RTV	○				常温	常温	1週間程度
弁当箱の区分け容器・パッキン	RTV, HCR	○			○	常温	60	6時間程度
ケーキやお菓子の型	LSR, RTV, HCR	○			○	150～180	180	10～20分
電子ジャーやポットのパッキン	HCR	○				100	100	1～3日
クッキングスプーン	HCR, LSR	○	○		○	常温	60	5～10分
クッキングシート	HCR, LSR	○	○		○	150～180	180	10～20分
シリコンラップ	HCR	○	○		○	冷蔵～常温	100 ^{*2}	2～3日
飲料産業機器用チューブ	HCR	○	○			80	95	数秒～数分
アイスクリーム原材料配管	HCR	○				-20～常温	95	数秒～数分
牛乳(タンクからの移送配管)	HCR	○				0～常温	-	数秒～数分
米菓子原料移送用配管	HCR	○				常温	40	数秒～数分
食品工業配管用ガスケット	HCR	○				<80	140	数秒
飲料産業機器用ガスケット	HCR	○	○	○		室温	-	数秒
		○				80	95	数秒

HCR（High Consistency Rubber）：ミラブル型シリコンゴム

RTV（Room Temperature Vulcanizing）：室温硬化型シリコンゴム

LSR（Liquid Silicone Rubber）：液状シリコンゴム

*1：煮沸消毒時

*2：電子レンジ加熱時

表3 シリコーンゴムの一般的な添加剤および配合例

ゴムの種類	添加剤		配合率 (%)
	種類	化合物	
HCR	主ポリマー	ポリジメチルシロキサン、ビニル基含有ポリジメチルシロキサン	60~80
	充てん剤	シリカなど ^{*1}	20~40
	可塑剤, 加工助剤	末端OH基ポリジメチルシロキサン	0~10
	架橋剤	有機過酸化物 ^{*2}	0~5
LSR および 付加型RTV	主ポリマー	ビニル基含有ポリジメチルシロキサン	70~80
	充てん剤	シリカなど ^{*1}	20~30
	架橋剤	SiH基含有ポリジメチルシロキサン	1~10
	触媒	白金化合物	0~1
縮合型RTV	主ポリマー	末端OH基含有ポリジメチルシロキサン	40~80
	充てん剤	シリカなど ^{*1}	5~60
	硬化剤	アルコキシシランなど ^{*3}	1~10
	触媒	スズ化合物	0~1

*1: 乾式シリカ、湿式シリカ、珪藻土、石英粉、炭酸カルシウムなど

*2: ベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ (*tert*-ブチルパーオキシ) ヘキサンなど

*3: メチルトリアルコキシシラン、メチルトリ (メチルエチルケトオキシム) シランなど

一方、食品用機械のチューブ、配管、ガスケットにも使用される。これらはいずれもHCRであった。これは単純な形状であるため射出成形により製造する必要がなく、原料が安価であるためと考えられた。接触する食品の種類は主に水性食品が中心であった。食品との接触時間はいずれも数秒~数分と短く、使用温度は-20~140℃以下であった。

3種類のシリコーンゴムの一般的な組成及び添加剤を表3に示した。HCRではポリジメチルシロキサンまたはビニル基含有ポリジメチルシロキサン、LSR及び付加型RTVではビニル基含有ポリジメチルシロキサン、縮合型RTVでは末端OH基含有ポリジメチルシロキサンが主ポリマーであり、それらの配合率はLSR及び付加型RTVでは70~80%であるが、HCRでは60~80%とやや幅が広い。

いずれも充てん剤としてシリカなどが配合されるが、縮合型RTVでは炭酸カルシウム等の増量剤を配合するケースがあるため5~60%と他と比べ配合率の幅が広い。その他の添加剤は種類によって異なり、HCRでは可塑剤、加工助剤として末端OH基ポリジメチルシロキサン、架橋剤として有機過酸化物が配合され、LSR及び付加型RTVでは架橋剤としてSiH基含有ポリジメチルシロキサン、触

媒として白金化合物、縮合型RTVでは硬化剤としてアルコキシシラン、触媒としてスズ化合物が配合される。

2) 天然ゴム (NR)

天然ゴムはゴムノキ (*Hevea brasiliensis*) の樹液を採取して精製したものであり、*cis*-ポリイソプレンを主成分とする。多くは弾性や強度を向上させるために加硫して用いられる。弾性、耐磨耗性など機械的強度が大きい、耐熱性、耐油性が悪い。

天然ゴムの調査結果を表4に示す。主な食品接触の用途は使い捨て手袋、ほ乳用乳首、食品用機械の圧搾用ダイヤフラム、缶のライニング、食品工場の食品移送用ホース、コンベヤベルト、ローラーである。

手袋はすべての食品を対象とするが、それ以外の天然ゴム製品は一般に油性食品には使用されない。また、使用温度はほぼ80℃以下であるが、ほ乳用乳首のみ煮沸消毒を行うため最高温度は100℃となる。食品との接触時間は大部分で数秒~数分だが、缶体ライニングにおいては数日~数年と長い。

天然ゴムの添加剤で最も重要なものは加硫剤として使用される硫黄であり、その配合率により硬さが変化する。手袋、ほ乳用乳首、

表4 天然ゴム製品の使用事例および添加剤の配合例

用途	接触する食品の種類			使用温度(℃)		食品との 接触時間	種類	化合物	配合量
	水性	酸性	酒類	油類	通常				
食品用使い捨て 手袋	○	○	○	○	冷蔵～60	数秒	加硫剤	硫黄	0.5～2
						数十分	加硫促進剤	ジチオカカルバミン酸塩系化合物	0.1～1
					加硫助剤		酸化亜鉛	0.5～2	
					老化防止剤		フェノール系化合物	0.5～2	
					安定剤		水酸化カリウム	0.1～1	
				分散剤	陰イオン性界面活性剤	0.1～1			
ほ乳用乳首	○	○			室温～40	10～30分	加硫剤	硫黄	0.5～2
							加硫促進剤	チウラム系化合物	0.1～1
							加硫促進剤	ジチオカカルバミン酸塩系化合物	0.1～1
							加硫助剤	酸化亜鉛	0.5～2
食品工業用圧搾用 ダイヤフラム	○	○	○	○	<80	数分	加硫剤	硫黄	0.5～3
							加硫促進剤	スルフエナム系化合物	0.5～3
							老化防止剤	フェノール系化合物	0.5～2
							補強剤	カーボンブラック	30～70
食品工業用岳体 ライニング	○				<80	数日～数年	加硫剤	硫黄	20～40
							加硫促進剤	チアゾール系化合物	0.3～2
ビール移送用 ホース	○		○	○	0～10	数秒	加硫剤	硫黄	0.5～2
							加硫促進剤	チアゾール系化合物	0.5～2
							加硫促進剤	チウラム系化合物	0.1～0.5
							加硫助剤	酸化亜鉛	2～5
							着色剤	酸化チタン	10～20
コンベヤベルト*						数分	加硫剤	硫黄	2～10
							加硫促進剤	チアゾール系化合物	0.2～3
							加硫促進剤	グアニジン系化合物	0.2～3
							加硫助剤	酸化亜鉛	2～5
							老化防止剤	フェニレンジアミン系化合物	0.5～2
							滑剤	ステアリン酸	0.5～2
ローラー*						数分	加硫剤	硫黄	2～10
							加硫促進剤	グアニジン系化合物	0.5～2
							加硫助剤	酸化亜鉛	5～15
							補強剤	カーボンブラック	30～70

配合量は parts per hundred parts of rubber (phr)

*書籍より引用

ダイヤフラム、ホースでは0.5~2または3%、コンベヤベルトやローラーでは2~10%、ライニングでは20~40%も配合される。加硫促進剤としてはジチオカルバミン酸系、スルフェンアミド系、チアゾール系、チウラム系、グアニジン系の様々な化合物が0.1~3%配合、加硫助剤としては酸化亜鉛が0.2~15%配合される。老化防止剤はフェノール系またはフェニレンジアミン系化合物が0.5~2%配合される。その他、手袋では安定剤及び分散剤、コンベヤベルトでは滑剤も配合される。また、ダイヤフラム及びローラーでは補強剤としてカーボンブラックが30~70%、ホースでは着色剤として酸化チタンが10~20%、補強剤としてタルクが15~50%と多量に配合される。一方、油性食品に接触する手袋や直接口に接触するほ乳用乳首では加硫促進剤、加硫助剤の配合量は他と比べて少なく、多量に配合される補強剤なども使用されない。

3) ニトリルゴム及び水素化ニトリルゴム

ニトリルゴムはブタジエンとアクリロニトリルの共重合体であり、アクリロニトリル含量が多いものほど耐油性、耐熱性が高くなる反面、弾性や耐寒性が劣る。圧縮永久ひずみ、引張り強さ、耐磨耗性、耐油性が比較的良好だが、構造中に不飽和結合を含むため耐候性は良くない。

水素化ニトリルゴムはニトリルゴムポリマー中の不安定な不飽和結合を水素化して飽和結合としたものである。水素化率が高くなるほど、耐熱性、耐化学薬品性、耐候性などの改良効果が高くなる。その他、機械的強度、耐磨耗性などにも優れるが、ニトリルゴムより耐寒性、コストの面で劣る。

ニトリルゴム及び水素化ニトリルゴムの調査結果を表5に示す。

ニトリルゴムの用途は使い捨て手袋、食品用機械の圧搾用ダイヤフラム、熱交換器ガスケット、飲料用機器Oリング、コンベヤベルト、ローラー、ホースなど幅広く使用される。

ニトリルゴムは耐油性が良いため油性食品に接触する用途にも使用される。また、耐熱性にも優れるため、100℃以上の温度で使用される場合がある。

ニトリルゴムでは主に加硫剤として硫黄が配合される。その場合はジチオカルバミン酸系、スルフェンアミド系、チウラム系、チアゾール系、硫黄誘導体などの加硫促進剤が0.05~3%併用される。ただし、高温で使用する熱交換器ガスケットでは有機過酸化物による架橋が行われる。その他、手袋は天然ゴムと同様に安定剤として水酸化カリウム、分散剤として陰イオン性界面活性剤、補強剤として酸化チタンが添加される。また、飲料用機器Oリングやホース、コンベヤベルトでは可塑剤としてセバシン酸エステルが数~50%配合される。

水素化ニトリルゴムの用途は耐候性が必要な飲料水サーバーのパッキン、耐熱性が必要な食品工業用熱交換器ガスケット、耐磨耗性が必要な飲料用コンテナのOリングなどの特別な用途である。

水素化ニトリルゴムは主鎖中の二重結合の量が少なく硫黄での加硫は困難であるため主に有機過酸化物により架橋される。その他、老化防止剤としてフェノール系化合物、補強剤としてカーボンブラックの他に水和シリカが配合される。

表5 ニトリルゴム製品の使用事例および添加剤の配合例 (その1)

ゴムの種類	用途	接触する食品の種類			使用温度 (°C)		食品との接触時間	種類	汎用添加剤	配合量
		水性	酸性	酒類	油性	通常				
ニトリルゴム (NBR)	食品用使い捨て 手袋	○	○	○	○	冷蔵～60	80	加硫剤	硫黄	0.5～2
								加硫促進剤 加硫助剤 老化防止剤 安定剤 分散剤 補強剤	ジチオカルバミン酸塩系化合物 酸化亜鉛 フェノール系化合物 水酸化カリウム 陰イオン性界面活性剤 酸化チタン	0.1～1 1～5 0.5～2 0.1～1 0.1～1 1～5
	食品工業用榨用 ダイヤフラム	○	○	○	○	<80	80	加硫剤 加硫促進剤 補強剤	硫黄 スルフエンアミド系化合物 カーボンブラック	0.5～3 0.5～3 30～70
	食品工業用プレート型 熱交換器ガスケット				○	<140	140	架橋剤 老化防止剤 補強剤	有機過酸化物 フェノール系化合物 カーボンブラック	0.5～3 0.5～2 30～70
	飲料用機器オリング	○	○	○	○	0～室温	35	加硫剤 加硫促進剤 加硫助剤 可塑剤 滑剤 補強剤	硫黄 硫黄誘導体 酸化亜鉛 セバシン酸エステル ステアリン酸 カーボンブラック	0.5～3 0.05～0.2 2～5 1～5 0.5～2 20～50
	コンベヤベルト*							加硫剤 加硫促進剤 加硫助剤 可塑剤 滑剤 着色剤	硫黄 チウラム系化合物 スルフエンアミド系化合物 酸化亜鉛 セバシン酸エステル ステアリン酸 酸化チタン	0.5～3 0.5～3 0.5～3 2～5 20～50 0.5～2 10～20

添加量はparts per hundred parts of rubber (phr)

*書籍より引用

表5 ニトリルゴム製品の使用事例および添加剤の配合例 (その2)

ゴムの種類	用途	接触する食品の種類			使用温度 (°C)		食品との接触時間	汎用添加剤		
		水性	酸性	酒類	油性	通常		最高	種類	化合物
ニトリルゴム (NBR)	ローラー*						数分	加硫剤	硫黄	2~10
								加硫促進剤	チウラム系化合物	0.5~3
								加硫促進剤	チアゾール系化合物	0.5~3
								加硫助剤	酸化亜鉛	2~5
								補強剤	カーボンブラック	30~70
							数秒	加硫剤	硫黄	0.5~3
								加硫促進剤	チアゾール系化合物	0.5~3
								加硫助剤	酸化亜鉛	2~5
								可塑剤	セバシン酸エステル	20~50
								滑剤	ステアリン酸	0.5~2
								補強剤	カーボンブラック	30~70
水素化 ニトリルゴム (HNBR)	水道水、飲料水用 サーバーバックキン					0~100	100	架橋剤	有機過酸化物	2~5
								老化防止剤	フェノール系化合物	0.1~1
								補強剤	水和シリカ	5~20
								補強剤	カーボンブラック	5~20
食品工業用プレート型 熱交換器ガスケット	飲料用コンテナ用 オリンダ					<160	160	架橋剤	有機過酸化物	0.5~3
								老化防止剤	フェノール系化合物	0.5~2
								補強剤	カーボンブラック	30~70
						0~50	95			

配合量はparts per hundred parts of rubber (phr)

*書籍より引用

4) その他のゴム

その他のゴムの調査結果を表6に示す。

イソプレンゴムはイソプレンの付加重合により作られたゴムで、主成分は天然ゴムと同じであり、よく似た性質を示す。純粋なイソプレンからできているために、天然ゴムにくらべて品質が均一であること、異物の混入がないこと、吸水性が少なく臭気もほとんどないなどの利点がある。用途は主にほ乳用乳首と搾乳用パッキンであり、油性食品には使用されない。汎用添加剤及び配合量は天然ゴムとほぼ同様である。

ブチルゴムはイソプレンとイソプレンの共重合によりできるゴムで、耐候性、耐オゾン性、耐化学薬品性、耐熱性、気体透過性に優れるが、不飽和度が低いために加硫速度が遅く、また加工性や接着性に劣る。今回の調査結果では食品用機械の圧搾用ダイヤフラムのみであり、汎用添加剤及び配合量は天然ゴムとほぼ同様である。

エチレンプロピレンゴムはエチレン及びプロピレンと非共役ジエンの共重合によってできるゴムである。軽量で耐オゾン性、耐化学薬品性、耐熱性、耐水性に優れるが、加硫速度が遅く耐油性が悪い。使用用途は食品用機械の熱交換器ガスケット、圧搾用ダイヤフラムなどであり、耐水性に優れるため水道用パッキンにも使用される。また、耐熱性を有するため、100℃以上の温度で使用される場合がある。ニトリルゴムと同様に加硫だけでなく架橋も可能であり、架橋されたものは

100℃以上の温度で使用される。一方、油性食品に接触する用途としては使用されない。また、食品機械用ゴム座、ダイヤフラムでは可塑剤としてリン酸エステルやナフテン系プロセスオイルが配合される。

フッ素ゴムにはフッ化ビニリデン系、テトラフルオロエチレン-プロピレン系、テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル系などいくつかの種類が存在するが、フッ化ビニリデン系が中心である。フッ化ビニリデン系フッ素ゴムはフッ化ビニリデンとフッ化プロピレンの共重合によりでき、高温での耐油性や耐薬品性が抜群に優れるという特長がある。しかし、ケトン類や高濃度の水酸化ナトリウムなどのアルカリに弱く、値段も高価である。用途は業務用フライヤー配管、食品工業用配管ガスケットなど主に高温の油性食品である。その他、水電磁弁ダイヤフラムにも使用される。架橋はポリオール系化合物または有機過酸化物によりされるが、他のゴムと異なり、架橋促進剤として水酸化カルシウム、架橋助剤として酸化マグネシウムが使用される。配合量はポリオール系化合物が4~8%、水酸化カルシウムが2~8%と他の架橋剤及び架橋促進剤と比べてやや多めであった。

スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴムは今回のアンケートでは回答がなかった。そのため、これらの材質のゴムは食品用途にほとんど使用されていないと推測された。

表6 その他のゴム製品の使用事例および添加剤の配合例

ゴムの種類	用途	接触する食品の種類			使用温度(°C)		食品との接触時間	種類	孔用添加剤	配合量
		水性	酸性	酒類	油性	通常				
イソpreneンゴム (IR)	ほ乳用乳首	○	○			室温~40	100	10~30分	加硫剤 加硫促進剤 加硫促進剤 ジチオカルバミン酸塩系化合物	硫黄 チウラム系化合物 0.5~2 0.1~1 0.1~1
	搾乳機パッキン*	○				常温		数分	加硫剤 加硫促進剤 加硫促進剤 酸化亜鉛 酸化チタン	硫黄 チウラム系化合物 0.1~1 2~5 1~5
ブチルゴム (IIR)	食品工業用搾用 ダイアフラム	○	○	○		<80	80	数分	加硫剤 加硫促進剤 チウラム系化合物 チアゾール系化合物 加硫促進剤 カーボンブラック	硫黄 チウラム系化合物 0.5~3 0.5~3 0.5~3 30~70
エチレンプロピ レンゴム (EPDM)	食品工業用プレート型 熱交換器ガスケット 食品工業配管用 ガスケット	○	○	○		<140	140	数分	架橋剤 補強剤 架橋剤 補強剤	有機過酸化物 カーボンブラック 0.5~5 30~70
	食品工業用搾用 ダイアフラム	○	○	○		<80	80	数分	加硫剤 加硫促進剤 補強剤	硫黄 チウラム系化合物 0.5~3 30~70
	水道用パッキン	○				0~100	100	数秒	架橋剤 架橋助剤 老化防止剤	有機過酸化物 酸化亜鉛 フェノール系化合物 2~5 2~5 0.1~1
	食品機械用ゴム組、 ダイアフラム、パルプ	○				室温	35	数分	加硫剤 加硫促進剤 加硫助剤 可塑剤 可塑剤 滑剤 補強剤	硫黄 チアゾール系化合物 酸化亜鉛 リン酸エステル ナフテン系プロセソイル ステアリン酸 カーボンブラック 1~2 0.5~1 2~5 1~5 10~30 0.5~2 50~75
フッ素ゴム (FKM)	業務用フライヤー配管			○		180	200	10分程度	架橋剤 架橋助剤 架橋助剤 補強剤	ポリオール系化合物 水酸化カルシウム 酸化マグネシウム 有機過酸化物 カーボンブラック 4~8 2~8 1~5 0.5~3 20~40
	食品工業配管用 ガスケット ダイアフラム (水電磁弁)	○	○	○		<80	140	数分	架橋剤 架橋助剤 架橋助剤 補強剤 架橋促進剤 架橋助剤 補強剤	有機過酸化物 カーボンブラック ポリオール系化合物 水酸化カルシウム 酸化マグネシウム 有機過酸化物 カーボンブラック 4~8 2~8 1~4 10~60

配合量はparts per hundred parts of rubber (phr)

*書籍より引用

5) まとめ

①用途によるゴムの種類と使用温度

一般家庭用ゴム製器具については、大部分がシリコーンゴム製である。シリコーンゴムのうち縮合型室温硬化液状ゴム (RTV) はスズ化合物を使用しているため、食品接触用途にはほとんど使われていない。そのほかに、ほ乳用乳首ではシリコーンゴムのほかに天然ゴム及びイソプレンゴム製のものも存在し、使い捨て手袋は天然ゴムまたはニトリルゴム製であった。

一方、食品用機械のチューブ、ガスケット、ダイヤフラム、Oリングなどのうち、100℃以上の高温で使用するものは水素化ニトリルゴム、フッ素ゴム、架橋されたニトリルゴム及びエチレンプロピレンゴムが、また、油性食品に接触するものはニトリルゴム、水素化ニトリルゴム及びフッ素ゴムを材料としている。また、天然ゴム、イソプレンゴム及びブチルゴム製品は、油性食品に接触する用途には使用されず、使用温度も80℃以下であった。

②添加剤

シリコーンゴムでは充てん剤、架橋剤、可塑剤の他に、加工助剤、硬化剤及び触媒も使用されており、天然ゴムや他の合成ゴムとは異なる化合物がいくつか存在した。

天然ゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム及び、100℃未満で使用するニトリルゴム及びエチレンプロピレンゴムでは硫黄により加硫されており、併せて様々な種類の加硫促進剤も数%配合される。また、加硫助剤として酸化亜鉛も数%配合されることがある。

一方、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴム及び高温で使用するニトリルゴムとエチレンプロピレンゴムでは有機過酸化物またはポリオール系化合物により架橋されており、架橋促進剤や架橋助剤が併用されることもある。

天然ゴム及びシリコーンゴム以外の合成ゴ

ムでは、用途によって老化防止剤、安定剤、分散剤、可塑剤、滑剤、着色剤、補強剤など様々な添加剤が使用されていた。

このようにゴム製品には多種多様な添加剤が使用されており、これらの多様性に対応できる規格基準を設定する必要がある。

2. N-ニトロソアミン類

ゴム製品では、加硫促進剤のジチオカルバミン酸塩類やチウラム類が分解して第二級アミン類が生成し、その一部が環境中あるいは製造時に使用される亜硝酸などの窒素酸化物と反応することにより N-ニトロソアミン類が生成する。また、ゴム製品から溶出した第二級アミン類が胃内で反応して N-ニトロソアミン類を生成する可能性もある。

1) 海外及び我が国の規制

N-ニトロソアミン類の中には発がん性を有するものがあるため³⁾、欧州連合 (EU) では欧州指令 93/11/EEC でゴム製ほ乳用乳首及びおしゃぶりについて11種類の N-ニトロソアミン (表7) の総溶出量を 10 µg/kg、総 N-ニトロソ化可能物質類溶出量を 100 µg/kg 以下と定めている⁴⁾。N-ニトロソ化可能物質類とは胃内を想定した塩酸酸性下で亜硝酸との反応により生成する N-ニトロソアミン量を指す。また、米国では米国材料試験規格協会 (ASTM) の推奨基準 F1313-90 において、ゴム製おしゃぶり中の7種類の N-ニトロソ

表7 N-ニトロソアミン類一覧

略号	化合物名	規制対象	
		EN	ASTM
NDMA	N-ニトロソジメチルアミン	○	○
NDEA	N-ニトロソエチルアミン	○	○
NDPA	N-ニトロソジプロピルアミン	○	○
NDBA	N-ニトロソジブチルアミン	○	○
NPIP	N-ニトロソピペリジン	○	○
NPYR	N-ニトロソピロリジン	○	○
NMOR	N-ニトロソモルホリン	○	○
NMPha	N-ニトロソメチルフェニルアミン	○	○
NEPha	N-ニトロソエチルフェニルアミン	○	○
NDBzA	N-ニトロソジベンジルアミン	○	○
NDiNA	N-ニトロソジイソノニルアミン	○	○

アミン含有量を各 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下、これらの合計量を 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下としている⁵⁾。

一方、我が国の食品衛生法では、ほ乳用乳首やおしゃぶりは他の製品よりも厳しい規格値が設定されているものの *N*-ニトロソアミン類の規格は定められていない。また、日本工業規格 (JIS) T9010⁶⁾ では欧州標準規格 EN 12868⁷⁾ に類似した *N*-ニトロソアミン類の試験法が記載されているが、基準値は示されていない。

2) 文献調査

国内で流通するほ乳用乳首及びおしゃぶりの *N*-ニトロソアミン類については、水石らにより 1982~1987 年に購入した試料を用い、EN 12868 のもととなった西ドイツの規格試験法に従って調査が行われた⁸⁻¹¹⁾。

N-ニトロソアミン類及び *N*-ニトロソ化可能物質類の結果を表 8 に示す。*N*-ニトロソアミン類としては NDMA、NDEA、NDBA 及び NPIP の溶出が認められ、溶出量はほ乳用乳首の重量当たり 0.6~340 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。*N*-ニトロソ化可能物質類は NDMA、NDEA、NDPA、NDBA 及び NPIP の溶出が認められ、その量は 0.9~37000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。

検出頻度が高い *N*-ニトロソアミンは NDMA と NDEA であり、試料の材質別では天然ゴムでは 28 検体、次いでイソプレングムでは 10 検体から検出された。スチレンブタジエンゴムは 3 検体のみであったが、検出率はイソプレングムとほぼ同等であった。一方、シリコーンゴム製の検体からはいずれも検出されなかった。

1982 年に *N*-ニトロソアミン類で NDEA が 340 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、NPIP が 210 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、各 *N*-ニトロソ化可能物質類で数千~数万 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と最も高く検出されたが、その後はいずれの *N*-ニトロソアミン類も顕著に減少している。しかし、我が国の最近の市販品について調査した報告はみられなかった。

また、海外の製品については 2003 年に Bouma らがオランダ市場品のほ乳用乳首やおしゃぶり 19 検体 (天然ゴム 2 検体、シリコーンゴム 17 検体) を用い EN 12868 に従って *N*-ニトロソアミン類及び *N*-ニトロソ化可能物質類の調査を行っている¹²⁾。その結果を表 9 に示す。天然ゴム製の 2 検体では *N*-ニトロソアミン類は検出されなかったが、*N*-ニトロソ化可能物質類では 1 検体から NDBzA が 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、もう 1 検体から NDMA 及び NDiNA が 27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 及び 207 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 検出された。一方、シリコーンゴム製品では、*N*-ニトロソアミン類は 15 検体から NDMA が 0.2~1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1 検体から NDBzA が 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、*N*-ニトロソ化可能物質類は NDMA のみが 4 検体から 0.5~0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 検出された。

このように Bouma らの報告では 2003 年ごろのオランダの市販ほ乳用乳首やおしゃぶりの大部分から *N*-ニトロソアミン類または *N*-ニトロソ化可能物質が検出されているが、我が国のほ乳用乳首やおしゃぶりについては近年の報告は見られなかった。

表8 水石らによる1982~1987年の市販は乳用乳首およびおしやぶりの調査結果

調査年	材質	N-ニトロソアミン類溶出量 (µg/kg)				N-ニトロソ化可能物質類溶出量 (µg/kg)				
		NDMA	NDBA	NPIP	NDBA	NDMA	NDEA	NDPA	NDBA	
1982	天然ゴム	ND	ND	ND	ND	70, 230 (2)	7000, 18000 (2)	870, 2500 (2)	9900 (1)	ND
	イソブレンゴム	10 (1)	30 (1)	10~210 (3)	ND	30, 19000 (2)	570~37000 (3)	5400 (1)	24000 (1)	7900~19000 (3)
	シリコーンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	不明	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1983	天然ゴム	4~15 (6)	13~24 (3)	ND	ND	14~49 (6)	7.5~400 (4)	160 (1)	320, 510 (2)	ND
	イソブレンゴム	6.9~14 (4)	ND	ND	ND	20~35 (4)	15~173 (3)	ND	ND	ND
	シリコーンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	スチレンブタジエンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1984	天然ゴム	0.6~14 (4)	3.3 (1)	8.6, 28 (2)	ND	—	—	—	—	—
	イソブレンゴム	1.3, 2.5 (2)	1.7 (1)	ND	ND	—	—	—	—	—
	シリコーンゴム	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	—
	スチレンブタジエンゴム	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	—
1985	天然ゴム	0.6 (1)	1.3, 1.1 (2)	ND	ND	10, 18 (2)	18~600 (3)	ND	ND	ND
	イソブレンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	シリコーンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	スチレンブタジエンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1986	天然ゴム	0.9~4.1 (4)	4.2~6.6 (3)	ND	ND	—	—	—	—	—
	イソブレンゴム	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	—
	シリコーンゴム	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	—
	スチレンブタジエンゴム	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	—
1987	天然ゴム	0.6~2.6 (5)	0.9~8.6 (5)	ND	ND	0.9~12 (4)	5~22 (5)	ND	ND	290 (1)
	イソブレンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	シリコーンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	スチレンブタジエンゴム	2.8, 3.4 (2)	ND	ND	ND	2.8 (1)	ND	ND	ND	ND
全体	天然ゴム	0.6~15 (20)	0.9~340 (16)	8.6, 28 (2)	ND	0.9~230 (14)	5~18000 (14)	160~2500 (3)	320~9900 (3)	ND
	イソブレンゴム	1.3~14 (7)	1.7, 30 (2)	ND	ND	10~210 (3)	20~19000 (6)	5400 (1)	24000 (1)	7900~19000 (3)
	シリコーンゴム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	スチレンブタジエンゴム	2.8, 3.4 (2)	ND	ND	ND	130 (1)	ND	ND	ND	290 (1)

() : 検出数
— : 測定せず

表9 Boumaらによるオランダのは乳用乳首およびおしやぶりの調査結果

材質	試験数	検出数	検出率 (%)	N-ニトロソアミン類溶出量 (µg/kg)				N-ニトロソ化可能物質類溶出量 (µg/kg)			
				NDMA	NDBzA	NDBzA	NDMA	NDBzA	NDINA		
天然ゴム	は乳用乳首	1	1	100	ND	ND	ND	21 (1)	ND	ND	
	おしやぶり	1	1	100	ND	ND	27 (1)	ND	207 (1)	ND	
シリコーンゴム	は乳用乳首	13	12	92	0.2~0.6 (12)	0.5 (1)	0.5~0.9 (4)	ND	ND	ND	
	おしやぶり	4	3	75	1.3~1.6 (3)	ND	ND	ND	ND	ND	

() : 検出数

3) 市販ほ乳用乳首及びおしゃぶりの調査

市販ほ乳用乳首またはおしゃぶり（天然ゴム製4検体、イソプレングム製3検体及びシリコンゴム製5検体）を試料とした。試験は EN12868 をもとに我々が開発した方法を用いた。試験法の詳細は本報告書の「器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究」の項に記載した。

製品からの *N*-ニトロソアミン類及び *N*-ニトロソ化可能物質の溶出量を表 10 及び 11 に示した。

① *N*-ニトロソアミン類

N-ニトロソアミン類の溶出が見られたのは天然ゴム製が4検体すべて、イソプレングム製は1検体であった。また、溶出がみ見られたのは NDBzA のみであり、

溶出量は 1.4~8.3 µg/kg で、EU の規制値 10 µg/kg より低かった。NDBzA は分子量が大きく溶出しにくいとされており、また、米国では推奨基準の対象となっていない。そのため、ジベンジルアミンを生成する加硫促進剤すなわちジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛やテトラベンジルチウラムジスルフィド (TBzTD) などが使用されたものと推測される。一方、シリコンゴムではすべての検体において *N*-ニトロソアミン類の溶出は認められなかった。

② *N*-ニトロソ化可能物質類

N-ニトロソ化可能物質類では4検体から NDBzA が 4.7~16 µg/kg、さらに天然ゴム2では NDMA が 8.2 µg/kg、NDEA が 55 µg/kg、NDBA が 9.2 µg/kg 検出された。天然ゴム2の合計量は 78.3 µg/kg であったが、EU の規

表 10 ほ乳用乳首およびおしゃぶりからの *N*-ニトロソアミン類溶出量 (µg/kg)

試料	分類	生産国	NDMA	NDEA	NDPA	NDBA	NPIP	NPYR	NMOR	NMPhA	NEPhA	NDBzA
天然ゴム1	ほ乳用乳首	マレーシア	ND	ND	1.4							
天然ゴム2	ほ乳用乳首	ドイツ	ND	ND	2.2							
天然ゴム3	おしゃぶり	マレーシア	ND	ND	8.3							
天然ゴム4	おしゃぶり	マレーシア	ND	ND	3.5							
イソプレングム1	ほ乳用乳首	マレーシア	ND	ND	ND							
イソプレングム2	ほ乳用乳首	日本	ND	ND	ND							
イソプレングム3	ほ乳用乳首	日本	ND	ND	6.1							
シリコンゴム1	ほ乳用乳首	日本	ND	ND	ND							
シリコンゴム2	ほ乳用乳首	タイ	ND	ND	ND							
シリコンゴム3	ほ乳用乳首	タイ	ND	ND	ND							
シリコンゴム4	ほ乳用乳首	タイ	ND	ND	ND							
シリコンゴム5	おしゃぶり	日本	ND	ND	ND							
定量限界			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0

数値は3試行の平均値

表 11 ほ乳用乳首およびおしゃぶりからの *N*-ニトロソ化可能物質類溶出量 (µg/kg)

試料	分類	生産国	NDMA	NDEA	NDPA	NDBA	NPIP	NPYR	NMOR	NMPhA	NEPhA	NDBzA
天然ゴム1	ほ乳用乳首	マレーシア	ND	ND	4.7							
天然ゴム2	ほ乳用乳首	ドイツ	8.2	55	ND	9.2	ND	ND	ND	ND	ND	5.9
天然ゴム3	おしゃぶり	マレーシア	ND	ND	16							
天然ゴム4	おしゃぶり	マレーシア	ND	ND	ND							
イソプレングム1	ほ乳用乳首	マレーシア	ND	ND	ND							
イソプレングム2	ほ乳用乳首	日本	ND	ND	ND							
イソプレングム3	ほ乳用乳首	日本	ND	ND	11							
シリコンゴム1	ほ乳用乳首	日本	ND	ND	ND							
シリコンゴム2	ほ乳用乳首	タイ	ND	ND	ND							
シリコンゴム3	ほ乳用乳首	タイ	ND	ND	ND							
シリコンゴム4	ほ乳用乳首	タイ	ND	ND	ND							
シリコンゴム5	おしゃぶり	日本	ND	ND	ND							
定量限界			6.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	4.0

数値は3試行の平均値

制値 100 µg/kg より低かった。一方、シリコーンゴムでは *N*-ニトロソアミン類同様、すべての検体で検出されなかった。

4) *N*-ニトロソアミン類の規制

配合ゴム中の *N*-ニトロソアミン類及び *N*-ニトロソ化可能物質類の生成や溶出をできるだけ少なくするため、下記のような対応策がある¹³⁾。

①第二級アミンを生成しない加硫促進剤 (*N*-シクロヘキシル-2-メルカプト-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBS)、2-メルカプト-ベンゾチアゾール (MBT)、ジベンゾチアジルスルフィド (MBTS)、ジチオリン酸化合物) を使用する ②カーボンブラックが *N*-ニトロソ化剤の役割をするため、補強充てん剤をシリカなどに置き換える ③硫黄による加硫から有機過酸化物による架橋に代える ④加硫促進剤として、溶出しにくい高分子量の第二級アミンを生じるジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛やテトラベンジルチウラムジスルフィドなどを使用する。

今回の調査においては、我が国のほ乳用乳首やおしゃぶりの主流であるシリコーンゴムからは *N*-ニトロソアミン類も *N*-ニトロソ化可能物質も全く検出されなかった。また、天然ゴム及びイソプレングムでも 1 検体を除いて検出されたのは NDBzA のみであった。すなわち我が国の製品は *N*-ニトロソアミン類に対する対策が十分にとられていることが示唆された。

N-ニトロソアミン類の規格は、標準品が入手できないものがあるなどの問題があり、導入することは容易ではない。一方、現状の製品には特に問題が見られなかったことから規格を導入しなければならないという緊急性は認められない。しかし、1 検体のみであるが発がん性を有する NDMA 及び NDEA の溶出が認められ

ており、また、NDBzA も変異原性を有するとの報告¹⁴⁻¹⁶⁾が存在する。そのため、業界による低減化の努力が望まれるとともに、引き続き検討が必要であろう。

3. ラテックスアレルギー

1) ラテックスアレルギーの概要

①ラテックスアレルギーとは

ラテックスアレルギーとは、天然ゴム製品に接触することによって起こるじんま疹、喘息発作などの即時型アレルギー反応をいい、全身性じんま疹やアナフィラキシーショックなど重篤な症状に至る場合もある。

ゴムの樹液であるラテックスには多くのタンパク質が含まれており、最終製品まで残留する。このタンパク質がアレルゲンとなり IgE 抗体が関与するタイプのアレルギー反応を引き起こす。現在までに主要アレルゲンとして Hev b1~b10 の 10 種類が同定されている。

また、ラテックスアレルゲンに感作されるとバナナ、アボカド、キウイフルーツ、クリなどの特定の食物に含まれるタンパク質と交叉抗原性を示すことがある。これをラテックス・フルーツ症候群と言う¹⁷⁾。

一般家庭におけるラテックスアレルギーの主な原因としては天然ゴム製手袋の使用によるものが多い。製品が皮膚と接触することにより汗でラテックスタンパク質 (アレルゲン) が溶出する。パウダータイプの手袋の場合はパウダーにより皮膚表層が傷つき、アレルゲンが侵入しやすくなる。さらにパウダーに付着したアレルゲンは空気中に飛散し吸入アレルゲンとして作用することもある。

ラテックスアレルギーが初めて報告されたのは 1979 年の Nutter による接触じんま疹の患者であり¹⁸⁾、その後、1990 年代になり多くの症例が報告された。近年では病院において院内感染の予防のため医療従事者のゴム手袋の使用頻度が高くなったため、欧米では罹患率が急速に上昇している。

ゴム製品では、従来から加硫促進剤や老化防止剤など加工に用いられる薬品が原因の接触皮膚炎が知られている。これはラテックスアレルギーではなく、化学薬品によって感作されることによって起こる湿疹であり、ラテックスタンパク質を含まない合成ゴム製品でも起こる。

②症状

ラテックスアレルギーで最も多い症状は、接触じんま疹である。手袋を装着した部分に痒み、発赤、膨疹がおこり、全身性に広がることもある。また、繰り返されると徐々に症状が重症化する。アナフィラキシーショックに移行する場合もあり、手袋、歯科用デンタル・ガム、バリウム浣腸用のカフ、コンドーム、交叉抗原性を有するフルーツ類の摂取によるものが報告されている¹⁹⁾。呼吸器系症状は接触じんま疹が全身に波及した場合や手袋パウダーに付着したラテックスアレルギーを吸入した場合に起こる。

③ハイリスクグループ

ラテックスアレルギーのハイリスクグループは医療従事者（特に手指にアトピー性皮膚炎、接触皮膚炎がある場合）、繰り返し医療処置を受けている患者（欧米では二分脊椎症患者が該当）、食物アレルギー患者（特にラテックスアレルギーと交叉抗原性を持つバナナ、アボカド、キウイフルーツ、クリ等にアレルギーがある場合）及び天然ゴム製造業従事者である。

欧米ではラテックスアレルギーの発症頻度は一般人で0.8%であるのに対し、手術室医師で7.5%、手術室看護婦で5.6%、歯科医師で13.7%、その他医療従事者で1.3%と明らかに高い。また、二分脊椎症患者では乳幼児のころから、医療用具に触れる機会が多いなどの理由で発症頻度が36%と特に高い^{20,21)}。

国内での発症頻度は欧米と比べて低く、医療従事者で1.1~3.3%である²²⁾。また、近年では食品工場、スーパーなどで食品を扱う際

に手袋を使用するケースが多いことや、一般家庭での手袋の使用が増えているため、これらもハイリスクグループとして捉える必要がある。

④治療及び予防

ラテックスアレルギーの治療は現在のところアレルギーを含む天然ゴム製品との接触を回避する以外にない。アレルギーとの接触が完全に回避されれば過敏性が改善する可能性がある。また、医療用手袋などの医療用具にも天然ゴム製品が使用されている場合があるため、それによってアレルギーが引き起こされることがある。そのため、診療、手術の際は医師にラテックスアレルギーであることを申告する必要がある。アナフィラキシーショックの場合は天然ゴム製の医療用具を使わない救急体制のもとエピネフリン筋注などの緊急時の対応が行われる。

予防のためには溶出タンパク質量の少ない天然ゴムまたはニトリルゴム等の合成ゴムやポリ塩化ビニル等の合成樹脂などのラテックスフリー製品の使用が重要である。

2) 天然ゴム製品の安全性

①天然ゴム製品の安全性評価

1992~2002年にかけて日本接触皮膚炎学会に所属する皮膚科医を中心とする臨床研究グループが、日本におけるラテックスアレルギー患者の罹病実態の把握と天然ゴム製品の安全性に関する評価を行い、手袋を例とした天然ゴム製品の対ラテックス安全性についての概念図を作成した（図1）²³⁾。

使用する人の1. 危険領域、2. 警戒を必要とする領域、3. 比較的安全な領域、4. 安全領域の4段階に分けて示した。天然ゴム製品を使用して感作するか否かは a. 使用する人の健康状態、b. 使用頻度・使用時間などの使用環境、c. 使用品に含まれるアレルギーの量などによって異なる。未感作の健康者であっても、日常的に手袋を使用（一回の使

用時間が20分以上)する場合は溶出するタンパク質量が少ないもの(改良Lowry法: $< 50 \mu\text{g/g}$ 、Latex ELISA for Allergenic Protein (LEAP)法: $< 5 \mu\text{g/g}$)を使うことが望ましい。ラテックスアレルギーの重症患者が反応するアレルゲンレベルについては、数 ng/g と

されている。しかし、その日の状態によっても異なるので絶対的に安全なレベルは pg/g オーダーと考えられている。そこで、安全を保障するためにはニトリルゴムなどの合成ゴム製やポリ塩化ビニル製などのラテックスフリータイプしか使用できない。

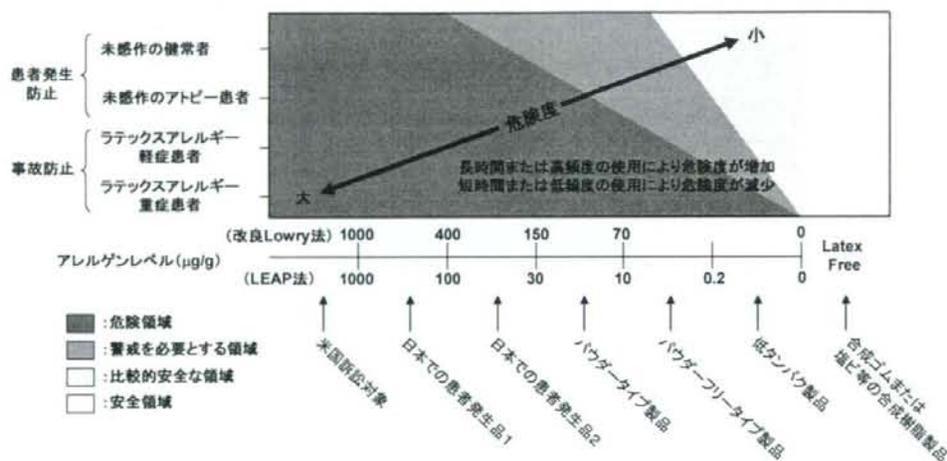


図1 手袋を例としたゴム製品の対ラテックスアレルギー安全性の概念図

②食品用器具に関わるアレルギーの症例
 ゴム新素材研究会の臨床研究グループが1994～1997年に集めた症例²⁴⁻²⁸)及びインターネットで寄せられた相談例^{29,30})のうち食品用器具と関わるものを中心に以下にまとめる。

a. 二分脊椎症児の通う学校の給食調理において、ポリ塩化ビニル製の手袋、ホースが環境ホルモンの問題で天然ゴム製の手袋、ホースに変わったため給食が食べられなくなった。手袋、ホースの代替品が存在するが高価であるため、替えてもらえない。弁当を持参することにより対処している。

b. 近所にあるパン屋のサンドイッチを食べると喉が詰まる感じと約1時間後にどうしようもない眠気におそわれる。他の市販のパンでは症状は出ない。おそらくこのパン屋では天然ゴム手袋を使用しているものと考えられる。米国では、天然ゴム手袋を使ってい

ないレストランの情報がネット上で交換されている。

c. 手に湿疹があり、保護のためゴム手袋を使用するが改善せず、ステロイド外用剤を使用しているときのみ症状が軽減。手袋使用テストでは低タンパク天然ゴム手袋(50 ng/g 相当品)に陰性、スクラッチテストではラテックスシート、市販手袋、患者使用手袋に陽性、パッチテストは全て陰性、ラテックス特異IgEは陽性、果実特異IgEはバナナ、アボガド、キウイに陽性であった。

d. 調理業務関係者でポリ塩化ビニル製手袋の使用禁止後、天然ゴム手袋を使うようになったが、手袋を使うと痒みや腫れが出て仕事ができなくなった。医師からラテックスアレルギーとの診断を受け、天然ゴム製品をできるだけ避けるよう指導を受けた。

e. 調理業務関係者でアトピーなどのアレルギーあり。手に傷を負ったので天然ゴム手袋を着けて仕事をしたところ、傷口がみみず腫れになり、2、3時間すると目頭付近の異常な痒みと腫れ、強い喉の痛みに襲われた。医師から、次には呼吸困難に陥ったりショック死の恐れがあるので、今後ラテックスを使わないように強く言われた。

3) ラテックスアレルギーに対する規制

国内での対応としては1992年に厚生労働省(当時厚生省)が米国FDAにより出されたラテックスを含む医療器具に対するアレルギー反応(1991年)という警告³¹⁾を医薬品等安全性情報として公表しており³²⁾、1999年には、国内でも医療用具の添付文書にラテックスアレルギーに注意するよう表示する法律が制定された³³⁾。また、1996年には日本ラテックスアレルギー研究会が発足し、研究会を毎年開催し、民間、行政、メーカーが討議・協力し、ラテックスアレルギーの予防・啓発活動を行っている¹⁷⁾。

1998年には米国FDAによって医療器具のラベルに関する規制が制定された³⁴⁾。製品中のアレルギー量の規制については、1999年にFDAが規格案を提示したが制定には至っていない。米国材料試験規格協会(American Society for Testing and Materials: ASTM) D-3577及びD-3578では手術用手袋について推奨値を $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満と規定している^{35,36)}。この値は厚み0.2 mmの手袋であればおよそ $100 \mu\text{g}/\text{g}$ に相当する。

この推奨値ではラテックスアレルギーを完全に防止するには十分とはいえないが、現在の技術水準で天然ゴム手袋の有用性とコストのバランスを考えれば妥当な値と言える。

4) ゴム製器具・容器包装における対応策

食品衛生法で2000年に油脂または脂肪性食品を含む食品へのフタル酸ビス(2-エチル

ヘキシル)含有のポリ塩化ビニル手袋の使用が禁止され、食品工場、スーパーなどで食品を扱う際に天然ゴム手袋を使用するケースが増加した。さらに、ディスカウントショップで販売されているゴム手袋には原産国表示や材料表示がないものだけでなくタンパク質の低減化が不十分なものも存在する。また、最近では、ラテックスフリーであるはずのニトリルゴム製手袋からも、数 $100 \mu\text{g}/\text{g}$ のタンパク質が検出されたが³⁷⁾その原因は不明である。これらの製品が食品と接触した場合、ラテックスアレルギーが食品へ移行し、その食品を摂取することにより発症するケースも想定される。

天然ゴム製品は、食品用途ではほ乳用乳首、炊事用手袋、食品工業用部品などに使用されている。その他、日用品や医療用具にも使用されていることから、日頃から接触し感作を受ける機会も少なくない。感作を受けるとゴム製品に直接接触して発症するだけでなく、製品から食品に移行したアレルギーにより発症する可能性がある。

ラテックスアレルギーは重篤な場合アナフィラキシーショックで死に至るケースもあり得るため、食品に接触する用途では溶出タンパク質量の少ない天然ゴム製品やラテックスフリーの製品を使用することが望ましい。さらに、食品に関連する事業者や消費者にこれらの情報を周知するとともに、天然ゴム製品では医療用具のようにラベルに明確な警告文を記載するなどの対策も検討する必要がある。

D. 結論

ゴム製器具・容器包装は食品と接触する様々な用途で使用されており、材質も多様である。また、用途や材質に応じて各種添加剤が使用されている。現行の規格基準でこれらの製品の安全性をカバーできているかどうかさらに検討を行う必要がある。

N-ニトロソアミン類の一部は発がん性や変

異原性を有しており、ほ乳用乳首及びおしゃぶり中の *N*-ニトロソアミン類について多くの国や地域で規制が行われているが、我が国では規制がない。そこで、市販のほ乳用乳首及びおしゃぶりについて調査を行ったところ、天然ゴム及びイソブレンゴム製で *N*-ニトロソアミン類及び *N*-ニトロソ化可能物質が検出されたものの EU の規制値を超えるものは存在せず、業界が低減化に注意を払っていることが示唆された。一方、シリコーンゴム製のほ乳用乳首及びおしゃぶりからはいずれも検出されなかった。

天然ゴム製品では最終製品に残留したラテックスタンパク質により、使用者だけでなく接触した食品を介してもアレルギーを引き起こすことがあり、重篤な場合はアナフィラキシーショックで死に至るケースもあり得る。

そのため、食品に接触する用途では溶出タンパク質量の少ない天然ゴム製品やラテックスフリーの合成ゴムや合成樹脂製品を使用することが望ましい。また、天然ゴム製品についてはアレルギーを引き起こす可能性があるという情報を食品関係者や消費者に周知させるとともに表示についても検討する必要がある。

来年度は蒸発残留物試験の溶出試験条件について検討を行うとともに、ゴム製品の安全性確保のための管理の方策や規格基準について検討を行う予定である。

E. 参考文献

- 1) 河岡 豊：ゴム配合データハンドブック、日刊工業新聞社 (ISBN 4-526-02166-0)、(1987)
- 2) 日本ゴム協会編：ゴム工業便覧 第四版 (1994)
- 3) Int. Agency Res. Cancer, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 17, Some *N*-nitrosamines compounds (1998)
- 4) The Commission of the European Communities, Commission Directive 93/11/EEC concerning the release of the *N*-nitrosamines and *N*-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers (1993)
- 5) ASTM International, ASTM F1313-90 Standard specification for volatile *N*-nitrosamine levels in rubber nipples on pacifiers (2005)
- 6) 日本工業規格：JIS T 9010 ゴム製品の生物学的安全性に関する試験方法 (1999)
- 7) 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)
- 8) 水石和子ら：ゴム製乳首中の第2級アミン由来の *N*-ニトロソアミン、東京衛研年報、**34**、146-149 (1983)
- 9) 水石和子ら：ゴム製哺乳用具からの第2級アミンの溶出と *N*-ニトロソアミンの生成について、東京衛研年報、**35**、127-132 (1984)
- 10) 水石和子ら：ゴム製ほ乳用具に関する衛生化学的調査—乳首おしゃぶりについての材質試験及び溶出試験、東京衛研年報、**37**、145-148 (1986)
- 11) Mizuishi, K., et al, Hygienic chemical survey on rubber products content of *N*-nitrosamines in nipples and pacifiers, 東京衛研年報、**39**、97-100 (1988)
- 12) Bouma, K., et al, Migration of *N*-nitrosamines, *N*-nitrosatable substances and 2-mercaptobenzthiazol from baby bottle teats and soothers: a Dutch retail survey, *Food Additives and Contaminants*, **20**, 853-858 (2003)
- 13) Forrest, M.J., Food Contact Rubbers 2-Products, migration and regulation, Rapra Review Reports, Report 182, **16** (2006)