

C. 研究結果及び考察

1. 現行の蒸発残留物規格とその問題点

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。食品衛生法では合成樹脂及びゴム製器具・容器包装並びに金属缶に規格が設定されている(表3)。

合成樹脂製器具・容器包装及び金属缶の蒸発残留物試験では、器具、容器包装とも対象食品に対応した浸出用液を用い、酒類では20%エタノール、油脂及び脂肪性食品(以下、油性食品)ではヘプタン、それ以外の食品でpH 5を超えるもの(以下、一般食品)は水、pH 5以下のもの(以下、酸性食品)は4%酢酸である。

一方、ゴム製器具・容器包装では浸出用液が合成樹脂や金属缶とは異なる。ゴム製器具では対象食品に関わらず水を用いる。ゴム製品の多数を占める器具で、対象食品にかかわらず水で試験を行う妥当性についても検証されていない。

また、ゴム製容器包装では対象食品により浸出用液が異なり、一般食品、酸性食品、酒類では合成樹脂と同様に水、4%酢酸、20%エタノールを用いるが、油性食品ではヘプタン

ではなく20%エタノールを用いる。

ゴム製品ではヘプタンの溶出力が強すぎるため20%エタノールを用いるとされている¹⁾。しかし、油脂と20%エタノールの溶出量を比較した試験結果は見いだせなかった。

海外の油性食品に接触するゴム製品に対する総移行量の試験条件及び規格値を表4に示した。欧州評議会^{2,3)}及びオランダ⁴⁾ではプラスチックの試験条件に準拠し、主にオリーブ油を使用して総移行量を規制しており、米国⁵⁾及び中国⁶⁾ではヘキサンを用いた材質試験により規制が行われている。ドイツではシリコンゴムでは規格はないが⁷⁾、天然ゴムや合成ゴム等では検討中とされている⁸⁾。このように油性食品に接触するゴム製品の試験法は、国や地域により様々であったが、溶出量の規制では主にオリーブ油が使用されている。

さらに、規格値は合成樹脂及び金属缶では原則として30 µg/mL以下(ヘプタンを用いる場合に一部に規格値の引き上げあり)であるのに対し、ゴムでは食品一般用は60 µg/mL以下、ほ乳器具でも40 µg/mL以下である。

表3 現行の蒸発残留物試験における浸出用液と規格値

食品区分	ゴム製容器包装	ゴム製器具	合成樹脂製器具・ 容器包装	金属缶
油脂および脂肪性食品	20%エタノール	水	ヘプタン	ヘプタン
酒類	20%エタノール	水	20%エタノール	20%エタノール
上記以外 の食品	pH 5を超える	水	水	水
	pH 5以下	4%酢酸	水	4%酢酸
規格値	60 µg/mL	60 µg/mL	30 µg/mL*	30 µg/mL*

*:ヘプタンを用いる場合に一部で規格値の引き上げあり

表4 各国や地域における油脂及び脂肪性食品に接触するゴム製品の総移行量規制

国・地域	規格等	対象	試験条件	規格値
日本	食品衛生法（食品・	容器包装	20%EtOH, 60°C30分間	60 µg/mL
	添加物等規格基準）	器具	水, 60°Cまたは95°C30分間	60 µg/mL
米国	CFR 177.2600	反復使用を目的とし	ヘキサン 還流7時間 その後2時間	175 mg/inch ² (13.5 mg/mL)
		たゴム製品		4 mg/inch ² (300 µg/mL)
欧州評議会	Resolution ResAP4	天然ゴム、合成ゴム	欧州指令のプラスチックの 試験条件に準拠	60 mg/kg (50 µg/mL)
	Resolution ResAP5	シリコーンゴム		60 mg/kg または 10 mg/dm ² (50 µg/mL)
ドイツ (BfR)	Recommendation XXI	天然ゴム、合成ゴム	検討中	
	Recommendation XV	シリコーンゴム	規格なし	
オランダ	包装・器具規制	乳幼児用ゴム製品	欧州指令のプラスチックの	20 mg/dm ² (100 µg/mL)
		一般ゴム製品	試験条件に準拠	60 mg/dm ² (300 µg/mL)
中国	GB4806	ゴム製品	ヘキサン, 還流30分間	2000 mg/L (2000 µg/mL)

これらの規格値は、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、一般に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^{1,9)}。しかし、器具や油性食品では合成樹脂より溶出力が弱い浸出用液が使用され、しかも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・容器包装との規格には厳しさの上でかなり大きな差があると推測される。

2. 溶出試験

前述のように現行のゴム製品の蒸発残留物試験については多くの問題点が指摘されていることから、試験条件の妥当性を検証し、必要に応じて見直しを行う必要がある。

しかし、ゴム製品の溶出量を測定した報告は少なく、食品衛生法以外の浸出用液や試験条件で溶出試験を行った報告はほとんどみられない。そこで、各種ゴム製シートを用いて、様々な試験条件で溶出試験を実施することとした。

1) 食品擬似溶媒と試験条件

一般食品、酸性食品及び酒類の食品擬似

溶媒として、現行法で使用されている水、4%酢酸及び20%エタノールを用いた。一方、油性食品については、食用油として使用され、また欧米等で油性食品の擬似溶媒として汎用されるオリーブ油を用いた。

溶出試験の試験温度及び時間は、本厚生労働科学研究の分担課題「合成樹脂製器具・容器包装の規格基準に関する研究」における検討を踏まえて、60°C/30分、95°C/30分及び121°C/30分の3段階とした（表5）。

表5 使用温度区分と試験温度/時間案

使用温度区分	試験温度/時間
70°C以下	60°C/30分
70~110°C	95°C/30分
110°C超	121°C/30分

また、オリーブ油の代替溶媒としては現行法で酒類及び油性食品の浸出用液として使用される20%エタノールのほか、欧米で汎用されるイソオクタン、95%エタノール、50%エタノールを用い、得られた試験結果からさらにエタノール・イソオクタンを追加した。こ

これらの代替溶媒の試験温度は溶媒の溶出力等を考慮し、イソオクタン、エタノール・イソオクタン、95%エタノールは25°C/30分、40°C/30分、60°C/30分、20%及び50%エタノールは60°C/30分、95°C/30分、121°C/30分の各3段階とした。

2) 溶出量の測定

浸出用液が水、4%酢酸、20%エタノール、イソオクタン、エタノール・イソオクタン、95%エタノール、50%エタノールの場合、溶出液を蒸発残留物試験に従って操作し不揮発性溶出物の総量である蒸発残留物量を求めた。

浸出用液がオリーブ油の場合は、揮散させて蒸発残留物量を測定することができないので、オリーブ油総移行量試験に従って操作し、試料からオリーブ油に移行した物質の総量であるオリーブ油総移行量を求めた。得られた総移行量をオリーブ油溶出試験における蒸発残留物量とみなした。

そのほかに、試料に含有される添加剤やオリゴマーのうち代表的な化合物についてGC/MSにより個別の溶出量を測定した。これらをもとに、それぞれの化合物の溶出傾向を明らかにするとともに、蒸発残留物の中身を推測する参考とした。なお、これらの化合物については製品情報等も含まれることから化合物1~11と記載した。

3. ゴム種類別の各試験条件の溶出物量

9種類のゴム試料について、8種類の食品擬似溶媒と代替溶媒を用いた24試験条件における蒸発残留物量と化合物1~11の溶出量を測定した。それらの結果について、ゴムの材質ごとに検討した。

1) シリコーンゴム

食品用途のゴムとして最も汎用されているシリコーンゴムについては、HCR（シート1）とLSR（シート2）の2種類のシートを用いて各種試験条件で溶出試験を行い、蒸発残留

物量を求めた。また、シート1では化合物1~3、シート2では化合物3~5の溶出量を測定した（表6）。

(1) 一般食品、酸性食品及び酒類

現行の一般食品、酸性食品の試験条件である水及び4%酢酸の60°C/30分及び95°C/30分、酒類の試験条件である20%エタノールの60°C/30分では、蒸発残留物量も個別化合物もすべて定量限界以下であった。

また、これらの溶媒では今回の試験の最高温度である121°C/30分においても、すべて定量限界以下であった。シリコーンゴムは他のゴムと比べ添加剤の配合量が少なく、主な溶出物であるシリコーンオリゴマーも水系の溶媒には溶解しにくいいため、一般食品、酸性食品、酒類に使用した場合には高温でも溶出物は少ないことが確認された。

これらの食品の浸出用液については、ゴム製容器包装は現行と同じ水、4%酢酸、20%エタノールで特に問題はない。また、ゴム製器具ではすべて水となっているが、いずれの溶媒も定量限界以下であり、特に問題が生じているとは思われない。しかし、残留物によっては浸出用液により溶出しやすくなる化合物もあることからそれぞれの食品に対応した溶媒を使用する方が望ましい。また、試験温度を121°Cまで上げても溶出量が急に増加するなどの問題は生じなかった。

(2) 油性食品

① オリーブ油

油性食品の代表的な擬似溶媒であるオリーブ油への総移行量は2種類の試料でやや差が見られるが、60°C/30分では29 µg/mL及び定量限界以下、95°C/30分では64及び25 µg/mLであった。121°C/30分ではやや高くなり現行の規格値の60 µg/mLを超過する120及び81 µg/mLであった。

一方、シリコーンオリゴマーである化合物1~5はオリーブ油では高温でも溶出がみられなかった。そのため、オリーブ油への

表6 シリコン試料の各試験条件における溶出量

試験条件	シート1				シート2				
	蒸発残	化合物	化合物	化合物	蒸発残	化合物	化合物	化合物	
	留物*	1	2	3	留物*	3	4	5	
水	60℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
	95℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
	121℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
4%酢酸	60℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
	95℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
	121℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
20% エタノール	60℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
	95℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
	121℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
オリーブ油	60℃	29	<0.63	<0.63	<0.63	<15	<0.63	<0.63	<0.63
	95℃	64	<0.63	<0.63	<0.63	25	<0.63	<0.63	<0.63
	121℃	120	<0.63	<0.63	<0.63	81	<0.63	<0.63	<0.63
イソオクタン	25℃	330	14	11	9	260	2	3	2
	40℃	370	14	15	12	280	2	3	3
	60℃	420	21	19	15	330	4	3	4
エタノール・イソオクタン	25℃	310	17	18	13	180	4	3	2
	40℃	340	22	20	13	190	4	4	3
	60℃	400	28	22	15	300	5	5	3
95% エタノール	25℃	27	2	2	1	18	0.3	0.3	0.2
	40℃	60	5	5	2	30	0.5	0.5	0.4
	60℃	119	7	6	3	75	0.9	1	0.8
50% エタノール	60℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
	95℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25
	121℃	<5	<0.25	<0.25	<0.25	<5	<0.25	<0.25	<0.25

単位: µg/mL、*: オリーブ油の場合は総移行物

溶出物は GC/MS で測定できない化合物と考えられたが、添加剤からは推測できなかった。

② 現行規格

現行の油性食品の浸出用液は、ゴム製器具では水、ゴム製容器包装では 20%エタノールであるが、いずれの試験条件でも蒸発残留物量も化合物 1~5 の溶出量も定量限界以下であった。

すなわち、現行規格の試験条件はオリーブ油による溶出量より大幅に低く、油性食品の試験条件としては十分ではなく、オリーブ油の溶出量に対応したより厳しい試験条件の設定が必要であることが示された。

③ イソオクタン及びエタノール・イソオクタン

イソオクタン及びエタノール・イソオクタンを使用した場合の溶出量は、表6に示すよ

うにほぼ同じ溶出量であった。蒸発残留物量は25°C/30分の試験条件でも180~330 µg/mLとオリーブ油よりも明らかに高く、40°C及び60°Cではさらに増加した。化合物1~5の溶出量もイソオクタン及びエタノール・イソオクタンでオリーブ油より高かった。

すなわち、イソオクタンやエタノール・イソオクタンはこの試験温度に下げてもオリーブ油よりも溶出力が強く、オリーブ油の代替溶媒として適当でない。

④ 95%エタノール

95%エタノールを使用した場合は、25°C/30分、40°C/30分及び60°C/30分の蒸発残留物量がオリーブ油の60°C/30分、95°C/30分及び121°C/30分の総移行量と2試料ともにほぼ一致していた。化合物1~5の溶出量についてはオリーブ油よりやや高いが、他の代替溶媒と比べてオリーブ油と最も近い溶出傾向を示した。95%エタノールは、シリコーンゴムにおいて今回検討した溶媒の中では最もオリーブ油の溶出量に近く代替溶媒として適当と考えられた。

⑤ 50%エタノール

50%エタノールを使用した場合の溶出量は121°C/30分でも定量限界以下であり、化合物1~5の溶出も見られなかった。従って、50%エタノールはオリーブ油と比べて溶出力が明らかに弱く、代替溶媒として適さない。

(3) シリコーンゴムのまとめ

シリコーンゴムの一般食品、酸性食品及び酒類用の浸出用液としては、容器包装は現行の水、4%酢酸及び20%エタノールで問題はない。器具の浸出用液は現行では水のみであり、いずれの溶媒も今回は溶出しないという点で同程度の溶出力といえるかもしれないが、残留する化合物によっては酸やアルコールに溶出しやすいものも少なくないことから、容器包装と同様に食品の特性に対応した浸出用液を使用することが望ましい。

また、油性食品については現行の20%エタ

ノール及び水はオリーブ油と比べて明らかに溶出力が弱く、より厳しい試験条件の設定が必要であった。オリーブ油とほぼ同等の溶出力をもつ代替溶媒としては95%エタノールが適当であり、オリーブ油60°C/30分、95°C/30分及び121°C/30分に対応するのは、25°C/30分、40°C/30分及び60°C/30分であった。

2) 天然ゴム

天然ゴムについては高溶出配合(シート1)と低溶出配合(シート2)の2種類のシートを用いて各種試験条件で溶出試験を行い、蒸発残留物量及び各化合物の溶出量を求めた(表7)。

化合物6及び9は老化防止剤、7及び8は長鎖炭化水素、10は脂肪酸エステルであり、シート1では化合物6~9、シート2では化合物9及び10を測定した。ただし、天然ゴム製品は100°Cを超えて使用することがほとんどないため、121°Cでの試験は行わなかった。

(1) 一般食品、酸性食品及び酒類

現行の器具全般及び容器包装の一般食品の浸出用液である水の蒸発残留物量は、60°C/30分では11及び8 µg/mL、95°C/30分では39及び16 µg/mLと高溶出配合のシート1でも規格値を超えなかった。しかし、ゴム製容器包装の酸性食品の浸出用液である4%酢酸では、60°C/30分では35及び27 µg/mLと水のおよそ3.5倍であり、95°C/30分では78及び67 µg/mLとさらに約2倍増加した。また、ゴム製容器包装の酒類と油性食品の試験条件である20%エタノール60°C/30分での蒸発残留物量は15及び9 µg/mLと水とほぼ同じであったが、95°C/30分では45及び44 µg/mLと3~5倍に増加した。

化合物の溶出量においては、4%酢酸では化合物6が60°C/30分でも大量に溶出した。これは化合物6が酸性溶媒に溶解しやすい化合物であるためと考えられた。また、20%エタノールでは化合物6及び9が検出され、60°Cでは微量であったが、95°Cでは10倍程度に増

表7 天然ゴム試料の各試験条件における溶出量

試験条件	シート1					シート2			
	蒸発残留物*	化合物6	化合物7	化合物8	化合物9	蒸発残留物*	化合物9	化合物10	
水	60℃	11	<0.05	<0.025	<0.025	<0.5	8	<0.5	<0.5
	95℃	39	<0.05	<0.025	<0.025	<0.5	16	<0.5	<0.5
4%酢酸	60℃	35	22	<0.025	<0.025	<0.5	27	<0.5	<0.5
	95℃	78	23	<0.025	<0.025	<0.5	67	<0.5	<0.5
20% エタノール	60℃	15	0.3	<0.025	<0.025	0.6	9	0.6	<0.5
	95℃	45	3	<0.025	<0.025	6	44	5	<0.5
オリーブ油	60℃	620	52	29	35	15	290	35	<12.5
	95℃	1300	90	34	39	38	610	51	<12.5
イソオクタン	25℃	980	101	42	47	18	180	18	4
	40℃	1300	141	51	52	30	260	30	5
	60℃	1600	119	45	37	39	450	48	7
エタノール・イソオクタン	25℃	870	57	33	33	29	220	35	5
	40℃	1100	80	38	34	39	350	51	6
60℃	1700	89	44	39	59	590	75	5	
95% エタノール	25℃	50	8	1	0.7	2	35	6	1
	40℃	210	25	5	3	11	84	14	2
	60℃	510	53	11	11	24	230	26	3
50% エタノール	60℃	45	28	<0.025	<0.025	18	60	17	<0.5
	95℃	230	83	<0.025	<0.025	54	110	47	<0.5

単位: µg/mL、*: オリーブ油の場合は総移行物

加した。一方、水ではいずれも定量限界以下であり、これらはいずれも水に溶解しにくいと考えられた。

このように天然ゴムからの溶出量は4%酢酸で最も高く、次いで20%エタノール、水であり、4%酢酸と水では2~3倍異なる。ゴム製容器包装についての浸出用液は現行と同じでよいが、20%エタノールを用いた場合は60℃と95℃では溶出量が大きく異なるため、より使用温度に近い試験温度の設定が必要である。また、器具については、現行では酸性食品や酒類に使用する場合でも水で試験されることから、溶出量が過小評価されている可

能性がある。

(2) 油性食品

① オリーブ油

油性食品の擬似溶媒であるオリーブ油への総移行量は2種類の試料でやや差が見られるが、60℃/30分では620及び290 µg/mLと規格値の5~10倍、95℃/30分では1300及び610 µg/mLと規格値の10~20倍と非常に高かった。

化合物6~9の溶出量は15~90 µg/mLであった。60℃/30分と95℃/30分の溶出量を比較すると化合物6及び9は2倍程度に増加し、蒸発残留物量と比例していたが、化合物7及

び 8 はわずかに増加した程度であった。一方、化合物 10 はオリーブ油では定量限界が高いため 95°C/30 分でも検出されなかった。その他、天然ゴムではワックスやオイルを配合することが多く、GC/MS で検出できない分子量が 1000 以上の化合物が溶出している可能性がある。

このように、天然ゴムはオリーブ油において極めて高い総移行量を示すことから、油性食品への使用は適当ではないと考えられた。

② 現行規格

現行の油性食品の浸出用液である容器包装の 20%エタノール 60°C/30 分、器具の水 60°C/30 分及び 95°C/30 分における溶出量とオリーブ油 60°C/30 分及び 95°C/30 分の溶出量を比較すると、20%エタノール及び水での溶出量は 8~15 µg/mL と規格値の 1/8~1/4 と低いのに対し、オリーブ油では規格値の 5~20 倍と高かった。

化合物の溶出量においてもオリーブ油の方が明らかに多く、特に化合物 7 及び 8 は 20%エタノール及び水では全く検出されず、少なくとも 1000 倍以上の差があり、化合物 6 及び 9 においても 20%エタノールの 60°C/30 分と比べて 25~170 倍の溶出量であった。これら化合物は GC/MS で検出可能であることから、オリーブ油で溶出される化合物の中でも比較的分子量が小さいと考えられたが、それでも 20%エタノールや水ではほとんど溶出しなかった。また、天然ゴムではワックスやオイルを配合することが多く、これらは同様に 20%エタノールや水では溶出しにくいオリーブ油では溶出しやすい。

以上のように、現行規格の油性食品の浸出用液である 20%エタノールまたは水はオリーブ油に比べて溶出力がかなり弱く、天然ゴムにおける油性食品の浸出用液としては適当ではなく、オリーブ油などへの溶出に対応できる試験条件の設定が必要である。

③ イソオクタン

イソオクタンを使用した場合、シート 1 と 2 では溶出傾向がやや異なり、オリーブ油 60°C/30 分及び 95°C/30 分に相当するのはシート 1 では 25°C/30 分及び 40°C/30 分、シート 2 では 40°C/30 分及び 60°C/30 分であった。シート 1 の方が炭化水素ワックスやナフテンオイルなどイソオクタンで容易に溶出する成分が多く配合されているためと考えられる。

④ エタノール・イソオクタン

エタノール・イソオクタンを使用した場合の溶出量はイソオクタンとほぼ同じ傾向を示した。オリーブ油 60°C/30 分及び 95°C/30 分に相当するのはシート 1 では 25°C/30 分及び 40°C/30 分、シート 2 では 25°C/30 分または 40°C/30 分及び 60°C/30 分であった。化合物 6~10 の溶出量はいずれの試料もオリーブ油 60°C/30 分及び 95°C/30 分に相当するのは 25°C/30 分及び 40°C/30 分であった。

エタノール・イソオクタンにおけるシート間の差はイソオクタンの場合よりもやや小さく、今回検討した中では最もオリーブ油の溶出量に近く代替溶媒として適当と考えられた。

⑤ 95%エタノール

95%エタノールを使用した場合、総溶出量は同じ温度である 60°C/30 分でオリーブ油 60°C/30 分と近い値を示した。化合物の溶出量についてオリーブ油 60°C/30 分と 95%エタノール 60°C/30 分で比較したところ、化合物 6 及び 9 ではほぼ一致していたが、化合物 7 及び 8 では 1/3 程度とやや低かった。このように、オリーブ油 60°C/30 分に対し、95%エタノールではほぼ同じ温度で代替可能であったが、一部の化合物に対しては溶出力が弱かった。また、95°C/30 分に対しては今回の条件では一致するものがなく、より高温または長時間の試験条件が必要であった。

⑥ 50%エタノール

50%エタノールを使用した場合は、総溶出量も化合物の溶出量もオリーブ油と比べて同じ温度でも大幅に低く、代替溶媒として適さ

ないことが示された。

(3) 天然ゴムのまとめ

天然ゴムについては、器具の浸出用液である水は、4%酢酸と比べて溶出力がかなり弱く、浸出用液は対象食品に対応したものを使用するのが望ましいと考えられた。

さらに、油性食品については現行の浸出用液である20%エタノール及び水では、油性食品への主な溶出物と考えられるワックスやオイルがほとんど溶解しないため、明らかに溶出量が低く、より厳しい試験条件の設定が必要である。オリーブ油 60°C/30分及び95°C/30分の溶出量に対応できるのは、イソオクタン及びエタノール・イソオクタンの25°C/30分及び40°C/30分であり、化合物の溶出傾向も近かった。試料により対応する温度条件がやや異なっていたが、この差はイソオクタンよりもエタノール・イソオクタンで小さかった。以上のことから、代替溶媒としてはエタノール・イソオクタンが適していると考えられた。

ただし、天然ゴムはオリーブ油において極めて高い総移行量を示すことから、油性食品への使用は適当ではないと考えられた。

3) エチレンプロピレンゴム

エチレンプロピレンゴム (EPDM) では、高溶出配合 (シート 1) と低溶出配合 (シート 2) の2種類のシートを用いて各種試験条件で溶出試験を行い、蒸発残留物量とシート 1 では化合物 11~13 の溶出量を測定した。化合物 11~13 は加硫促進剤で、そのうち 11 は水、20%エタノール、50%エタノールでは測定できたが 4%酢酸、オリーブ油、イソオクタン、エタノール・イソオクタン、95%エタノールでは 1000 µg/mL の標準溶液でもピークが検出されず、測定できなかつた。これらの溶媒に溶解しにくいまたは分解すると考えられた。また、シート 2 では GC/MS で測定可能な化合物はいずれの試験条件でも検出されなかつた。これらの各条件における溶出量を表 8 に示した。

(1) 一般食品、酸性食品及び酒類

現行の器具全般及び容器包装の一般食品の浸出用液である水でのシート 1 の蒸発残留物量は 60°C/30分では 12 µg/mL、95°C/30分では 24 µg/mL と規格値の半分以下であった。4%酢酸では、シート 1 の 60°C/30分では 51 µg/mL と規格値に近く、95°C/30分では 100 µg/mL と約 2 倍に増加した。一方、シート 2 については、95°C/30分で溶出が見られたが、13 µg/mL と規格値の 1/4 程度であった。20%エタノール 60°C/30分の蒸発残留物量は、両シートともに水と同程度と低かつた。また、シート 1 の 121°C/30分では、4%酢酸では 95°C/30分の 2 倍程度であったが、水及び 20%エタノールでは 3.5~4 倍であり急激に増加した。

化合物の溶出量についてはいずれも定量限界が高く、大部分で定量限界以下であったが、化合物 11 のみ水 121°C/30分で 31 µg/mL の溶出が見られた。

このように EPDM の溶出量はシート間で差が見られたが、4%酢酸で最も高く、次いで 20%エタノール、水であり、4%酢酸と水では 2~3 倍異なる。これは 4%酢酸では酸化亜鉛や炭酸カルシウムなどの加硫助剤や充てん剤が溶出しやすいためと考えられる。そのため、ゴム製器具では溶出量が過小評価されている可能性がある。また、試験温度についてはいずれの浸出用液においても試験温度を 121°C まで上げた場合、溶出量が明らかに増加するため、使用温度に近い試験温度の設定が必要である。

(2) 油性食品

① オリーブ油

オリーブ油での溶出量は 60°C/30分 で 290 及び 130 µg/mL、95°C/30分では 480 及び 270 µg/mL と規格値を数倍上回っており、さらに 121°C/30分では 1100 及び 370 µg/mL と極めて高かつた。

表8 エチレンプロピレンゴム (EPDM) 試料の各試験条件における溶出量

試験条件	シート1				シート2	
	蒸発残留物*	化合物 11	化合物 12	化合物 13	蒸発残留物*	
水	60°C	12	<25	<25	<25	<5
	95°C	24	<25	<25	<25	<5
	121°C	84	31	<25	<25	<5
4%酢酸	60°C	51	—	<25	<25	<5
	95°C	100	—	<25	<25	13
	121°C	210	—	<25	<25	27
20% エタノール	60°C	13	<25	<10	<10	<5
	95°C	35	<25	<10	<10	<5
	121°C	140	<25	<10	<10	7
オリーブ油	60°C	290	—	32	28	130
	95°C	480	—	43	33	270
	121°C	1100	—	75	50	370
イソオクタン	25°C	580	—	23	14	39
	40°C	790	—	37	26	68
	60°C	1200	—	92	53	110
エタノール・ イソオクタン	25°C	480	—	61	41	25
	40°C	690	—	78	50	48
	60°C	1000	—	88	74	88
95% エタノール	25°C	71	—	38	25	<5
	40°C	88	—	43	27	<5
	60°C	140	—	53	34	15
50% エタノール	60°C	28	13	<25	<10	<5
	95°C	84	30	<25	11	17
	121°C	260	69	<25	15	100

単位: µg/mL、*:オリーブ油の場合は総移行物、—:測定不可

シート1では化合物12及び13の溶出が確認され、その量は28~75 µg/mLと多かった。

EPDMはオリーブ油において極めて高い総移行量を示すことから、油性食品への使用は適当ではないと考えられた。

② 現行規格

現行のゴム製容器包装の油性食品の浸出用液である20%エタノール60°C/30分、並びにゴム製器具の水60°C/30分及び95°C/30分における溶出量は、オリーブ油60°C/30分、

95°C/30分及び121°C/30分の溶出量と比較して数十分の1と大幅に低い。EPDMは天然ゴムと同様にワックスやオイルを配合することが多く、これらはオリーブ油に溶出しやすいが20%エタノールや水では溶出しにくいと推測される。

このことから、20%エタノールまたは水はEPDMにおいては油性食品の浸出用液として適当ではなく、オリーブ油溶出量に対応した試験条件の設定が必要である。

③ イソオクタン及びエタノール・イソオクタン

イソオクタン及びエタノール・イソオクタンは EPDM に対してほぼ同じ傾向を示した。オリーブ油 60°C/30 分及び 95°C/30 分に対して 25°C/30 分及び 40°C/30 分の溶出量は、シート 1 では高すぎ、シート 2 では低すぎた。一方、シート 1 の化合物 12 及び 13 の溶出量はほぼ同程度であった。

シート 1 に配合されたパラフィンオイルがオリーブ油よりもイソオクタンやエタノール・イソオクタンに溶出しやすいため総移行量が押し上げられたものと推測される。

これらは、EPDM において今回検討した中では最もオリーブ油の溶出量に近く代替溶媒として適当と考えられた。

④ 95%エタノール

95%エタノールを使用した場合、オリーブ油 60°C/30 分と同じ温度である 60°C/30 分でも溶出量は 1/2~1/8 と低かった。そのため、オリーブ油の溶出量と合致させるためにはさらに高温または長時間の試験条件が必要であった。一方、化合物の溶出量については、オリーブ油 60°C/30 分、95°C/30 分及び 121°C/30 分に対し、それぞれ 25°C/30 分、40°C/30 分及び 60°C/30 分ではほぼ同程度であった。

このことから 95%エタノールでは低分子化合物の溶出量は同程度であるが、脂溶性が高く分子量が大きいパラフィンオイルなどに対する溶出力が弱く、代替溶媒として適さない。

⑤ 50%エタノール

50%エタノールによる蒸発残留物も化合物 12 及び 13 の溶出も、同じ温度のオリーブ油と比較して溶出量は低い。そのため、50%エタノールは代替溶媒として適当ではない。

(3) EPDM のまとめ

EPDM については、器具の浸出用液である水は、4%酢酸や 20%エタノールと比べて溶出力が弱い。そのため、器具では使用する食品に対応した浸出用液を使用するのが望まし

いと考えられた。

さらに、油性食品については現行の浸出用液である 20%エタノール及び水では、油性食品への主な溶出物が溶解しないため、オリーブ油と比べて明らかに溶出量が低く、より厳しい試験条件の設定が必要であった。

オリーブ油 60°C/30 分、95°C/30 分及び 121°C/30 分の溶出量に最も対応できるのは、シート 1 ではイソオクタン及びエタノール・イソオクタンの 25°C/30 分、40°C/30 分及び 60°C/30 分であり、化合物の溶出傾向も近かった。一方、シート 2 ではいずれの代替溶媒もオリーブ油より溶出量が低く今回の条件では適当なものはないが、イソオクタン及びエタノール・イソオクタンが近かった。

ただし、EPDM はオリーブ油において高い総移行量を示すことから、一般に油性食品への使用は適当ではないと考えられた。

4) ニトリルゴム

ニトリルゴム (NBR) では、カーボンブラック配合 (シート 1) とクレー配合 (シート 2) の 2 種類のシートを用いて各種試験条件で溶出試験を行い、蒸発残留物量を求めた。また、両シートにおいて化合物 9 及び 11 の溶出量を測定した。ただし、化合物 11 は EPDM の場合と同様に 4%酢酸、オリーブ油、イソオクタン、エタノール・イソオクタン、95%エタノールでは溶出量を測定できなかった。これらの各条件における溶出量を表 9 に示した。

NBR の両シートの蒸発残留物量及び化合物の溶出量はいずれの試験条件でもほぼ同じであり、カーボンブラックやクレーの配合による影響はみられなかった。

(1) 一般食品、酸性食品及び酒類

水での蒸発残留物量は 60°C/30 分及び 95°C/30 分では ND~16 µg/mL と低く、121°C/30 分でも 42 及び 43 µg/mL であった。4%酢酸での蒸発残留物量は、水よりもやや多かった。一方、20%エタノールでは 60°C/30 分、95°C/30 分ではと水と同程度であったが、

表9 ニトリルゴム (NBR) 試料の各試験条件における溶出量

試験条件	シート1				シート2			
	蒸発残	化合物	化合物	化合物	蒸発残	化合物	化合物	
	留物*	9	11	12	留物*	9	11	
水	60℃	<5	<0.5	<25	<25	<5	<0.5	<25
	95℃	16	<0.5	<25	<25	15	<0.5	<25
	121℃	42	<0.5	<25	<25	43	<0.5	<25
4%酢酸	60℃	8	<0.5	—	<25	12	<0.5	—
	95℃	24	<0.5	—	<25	27	<0.5	—
	121℃	50	<0.5	—	<25	64	<0.5	—
20% エタノール	60℃	<5	<0.5	<10	<10	<5	<0.5	<10
	95℃	18	0.5	15	<10	19	0.6	17
	121℃	83	1	41	<10	83	1	37
オリーブ油	60℃	15	7	—	<25	18	5	—
	95℃	77	16	—	<25	68	15	—
	121℃	210	47	—	<25	200	33	—
イソオクタン	25℃	<5	1	—	<5	<5	0.5	—
	40℃	7	2	—	<5	<5	2	—
	60℃	23	9	—	<5	21	5	—
エタノール・ イソオクタン	25℃	24	17	—	<5	15	13	—
	40℃	50	31	—	<5	49	27	—
	60℃	130	69	—	6	120	64	—
95% エタノール	25℃	14	9	—	<10	14	9	—
	40℃	33	21	—	<10	37	20	—
	60℃	95	46	—	<10	110	42	—
50% エタノール	60℃	15	9	<10	<10	17	8	<10
	95℃	110	35	36	<10	100	36	41
	121℃	330	74	102	<10	330	72	106

単位: µg/mL、*:オリーブ油の場合は総移行物、—:測定不可

121℃/30分では急激に増加し 83 µg/mL と 4%酢酸を超える溶出量であった。

化合物については、水と 4%酢酸ではいずれも検出されなかったが、20%エタノールでは化合物 9 及び 11 が検出され、特に化合物 11 は 95℃/30分では 15 及び 17 µg/mL、121℃/30分では 41 及び 37 µg/mL と蒸発残留物量の半分～同量であり、蒸発残留物量を増加させた原因物質と推測された。

現行法では器具は浸出用液が水のみであり、溶出量が過小評価されている可能性がある。

(2) 油性食品

① オリーブ油

油性食品の擬似溶媒であるオリーブ油の溶出量は 60℃/30分では 15 及び 18 µg/mL、95℃/30分では 77 及び 68 µg/mL、121℃/30分では 210 及び 200 µg/mL であった。

化合物については、化合物 11 は測定できな

かったが、化合物 9 は 60°C/30 分でも 7 及び 5 µg/mL の溶出が見られ、121°C/30 分では 47 及び 33 µg/mL と 60°C/30 分の 7 倍、95°C/30 分の 2~3 倍に増加した。

今回の試料のような配合のニトリルゴムは高温での油性食品への使用は適当ではないと考えられる。

② 現行規格

現行の油性食品の浸出用液である容器包装の 20%エタノール 60°C/30 分、並びに器具の水 60°C/30 分及び 95°C/30 分における溶出量とオリーブ油での溶出量を比較すると 60°C/30 分の 20%エタノール及び水ではいずれも定量限界以下であったのに対し、オリーブ油では 15 及び 18 µg/mL と差が見られた。NBR は天然ゴムや EPDM などと同じ添加剤を配合することが多く、これらはオリーブ油に溶出しやすいが 20%エタノールや水では溶出しにくいと推測される。

このことから、20%エタノールまたは水は NBR においては油性食品の浸出用液として適当ではなく、オリーブ油溶出量に対応した試験条件の設定が必要である。

③ イソオクタン

イソオクタンを使用した場合、オリーブ油 60°C/30 分と最も近かったのは同じ 60°C/30 分であった。そのため、オリーブ油 95°C/30 及び 121°C/30 分と合致させるためにはさらに高温または長時間の試験条件が必要と考えられる。

各化合物の溶出量についても蒸発残留物量とほぼ同じ傾向を示し、オリーブ油 60°C/30 分に対して 60°C/30 分ではほぼ同じ溶出量を示したが、オリーブ油 95°C/30 分及び 121°C/30 分に対してはより高温または長時間の試験条件が必要であった。

④ エタノール・イソオクタン

エタノール・イソオクタンを使用した場合、オリーブ油 60°C/30 分及び 95°C/30 分と最も近い溶出量を示したのは、25°C/30 分及び

40°C/30 分であった。オリーブ油 121°C/30 分と最も近い溶出量を示したのは 60°C/30 分であったが、その量は 3/5 程度とやや低かった。

化合物 9 の溶出量は、オリーブ油 60°C/30 分、95°C/30 分及び 121°C/30 分に対し、それぞれ 25°C/30 分、40°C/30 分及び 60°C/30 分の溶出量と近かったが、蒸発残留物と異なり、エタノール・イソオクタンでやや多かった。

このことから、エタノール・イソオクタンではオリーブ油に比べ低分子化合物がやや溶出しやすいと考えられたが、蒸発残留物量の差は 2 倍程度であることから適用可能と考えられた。

⑤ 95%エタノール

95%エタノールを使用した場合、オリーブ油 60°C/30 分の溶出量と近い値を示したのは、25°C/30 分であった。オリーブ油 95°C/30 分に対しては、60°C/30 分が最も近く、オリーブ油 121°C/30 分に一致させるためにはより高温または長時間の試験条件が必要であった。

化合物 9 の溶出量は、オリーブ油 60°C/30 分、95°C/30 分及び 121°C/30 分に対し、それぞれ 25°C/30 分、40°C/30 分及び 60°C/30 分の溶出量と一致していた。

このことから 95%エタノールではエタノール・イソオクタンと同様に低分子化合物がやや溶出しやすいと考えられた。しかし、オリーブ油との差はエタノール・イソオクタンよりもやや大きかったが、2 倍程度であることから適用可能と考えられた。

⑥ 50%エタノール

50%エタノールを使用した場合、オリーブ油 60°C/30 分の溶出量と近い値を示したのは、60°C/30 分であった。また、オリーブ油 95°C/30 分及び 121°C/30 分に対しては、やや高いが 95°C/30 分及び 121°C/30 分が近かった。

化合物 9 の溶出量はオリーブ油 60°C/30 分と 50%エタノール 60°C/30 分ではほぼ同じであったが、オリーブ油 95°C/30 分及び 121°C/30 分と 50%エタノール 95°C/30 分及び 121°C/30

分とでは2倍程度異なっていた。

(3) NBR のまとめ

NBR については、器具の浸出用液である水は4%酢酸と比べてやや溶出力が弱かったことから、酸性食品に使用する器具では浸出用液を4%酢酸とするのが望ましい。

油性食品については現行の浸出用液である20%エタノール及び水はオリーブ油と比べて溶出量が低く、実際の溶出物が溶解するようにより厳しい試験条件の設定が必要であった。

オリーブ油 60°C/30分、95°C/30分及び121°C/30分の溶出量に最も対応できるのは、エタノール・イソオクタンまたは95%エタノールの25°C/30分、40°C/30分及び60°C/30分、50%エタノールの60°C/30分、95°C/30分及び121°C/30分であった。いずれもオリーブ油60°C/30分に対してはほぼ一致した溶出量を示した。高温条件ではエタノール・イソオクタン及び95%エタノールでは半分程度と少なく、逆に50%エタノールでは1.5倍程度と溶出量がやや異なる。

NBR が汎用される110°Cまでの使用温度区分での同等性を中心に考えれば、エタノール・イソオクタンが最も適当と考えられる。

5) フッ素ゴム

フッ素ゴムにおいては一般的な配合のシート1種類を用いて溶出量を測定した(表10)。

蒸発残留物については溶出が見られたのは4%酢酸95°C及び121°Cの10及び13 µg/mLのみであり、それ以外のいずれの溶出溶媒、試験条件でも溶出は見られなかった。また、化合物についてもいずれの溶出液からもピークは検出されなかった。

フッ素ゴムは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が、それを裏付けるように蒸発残留物もGC/MSで測定可能な化合物もほとんど溶出しなかった。そのため、浸出用液や代替溶媒として最適なものを見出すことはできなかった。しかし、オリーブ油と代替溶媒はすべて定量限界以下であ

表10 フッ素ゴム試料の各試験条件における溶出量

試験条件		蒸発残留物*
水	60°C	<5
	95°C	<5
	121°C	<5
4%酢酸	60°C	<5
	95°C	10
	121°C	13
20% エタノール	60°C	<5
	95°C	<5
	121°C	<5
オリーブ油	60°C	<5
	95°C	<5
	121°C	<5
イソオクタン	25°C	<5
	40°C	<5
	60°C	<5
エタノール・ イソオクタン	25°C	<5
	40°C	<5
	60°C	<5
95% エタノール	25°C	<5
	40°C	<5
	60°C	<5
50% エタノール	60°C	<5
	95°C	<5
	121°C	<5

単位: µg/mL、*: オリーブ油の場合は総移行物

るということから、いずれを使用することも可能といえる。

また、4%酢酸でのみ溶出が見られることから、器具の浸出用液は水ではなく食品に対応したものを使用する必要がある。

4. ゴム製器具・容器包装の溶出試験条件

今回実施した溶出試験の全結果を表11及び12にまとめた。ゴムの種類により溶出挙動が大きく異なることが確認された。

表11 各溶出条件における蒸発残留物および化合物の溶出量

試料	溶出物	水					4%酢酸					20%エタノール					オリーブ油					
		60℃	95℃	121℃	60℃	95℃	121℃	60℃	95℃	121℃	60℃	95℃	121℃	60℃	95℃	121℃	60℃	95℃	121℃			
シリコーンゴム1	蒸発残留物*	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	64	120	
	化合物1	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.63	<0.63	<0.63
	化合物2	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.63	<0.63	<0.63
シリコーンゴム2	蒸発残留物*	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	25	81	
	化合物3	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.63	<0.63	<0.63
	化合物4	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.63	<0.63	<0.63
天然ゴム1	蒸発残留物*	11	39	—	35	78	—	—	—	15	45	—	—	—	—	—	620	1300	—	—	—	
	化合物6	<0.05	<0.05	—	22	23	—	—	0.3	3	—	—	—	—	—	—	52	90	—	—	—	
	化合物7	<0.025	<0.025	—	<0.025	<0.025	—	—	<0.025	<0.025	—	—	—	—	—	—	29	34	—	—	—	
天然ゴム2	蒸発残留物*	8	16	—	27	67	—	—	9	44	—	—	—	—	—	290	610	—	—	—		
	化合物9	<0.5	<0.5	—	<0.5	<0.5	—	—	0.6	5	—	—	—	—	—	35	51	—	—	—		
	化合物10	<0.5	<0.5	—	<0.5	<0.5	—	—	<0.5	<0.5	—	—	—	—	—	<12.5	<12.5	—	—	—		
EPDM1	蒸発残留物*	12	24	84	51	100	210	210	13	35	140	290	480	1100	—	—	—	—	—	—		
	化合物11	<25	<25	31	—	—	—	—	<25	<25	<25	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	化合物12	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<10	<10	<10	32	43	75	—	—	—	—	—	—		
EPDM2	蒸発残留物*	<5	<5	<5	<5	13	27	27	<5	<5	7	130	270	370	—	—	—	—	—	—		
	蒸発残留物	<5	16	42	8	24	50	50	<5	18	83	15	77	210	—	—	—	—	—	—		
	化合物9	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5	1	7	16	47	—	—	—	—	—	—		
NBR1	蒸発残留物*	<5	<5	<5	—	—	—	—	<10	15	41	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	蒸発残留物	<5	15	43	12	27	64	64	<5	19	83	18	68	200	—	—	—	—	—	—		
	化合物9	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.6	1	5	15	33	—	—	—	—	—	—		
フッ素ゴム	蒸発残留物*	<5	<5	<5	—	—	—	—	<10	17	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	蒸発残留物	<5	<5	<5	<5	10	13	13	<5	<5	<5	<15	<15	<15	—	—	—	—	—	—		
	蒸発残留物	<5	<5	<5	<5	10	13	13	<5	<5	<5	<15	<15	<15	—	—	—	—	—	—		

単位: µg/mL、—: 試験または測定せず、*: オリーブ油の場合は総移行物

表 1 2 オリーブ油の代替溶媒における蒸発残留物量および化合物の溶出量

試料	化合物	イソオクタン			エタノール・イソオクタン			95%エタノール			50%エタノール		
		25℃	40℃	60℃	25℃	40℃	60℃	25℃	40℃	60℃	60℃	95℃	121℃
シリコーンゴム1	蒸発残留物*	330	370	420	310	340	400	27	60	119	<5	<5	<5
	化合物1	14	14	21	17	22	28	2	5	7	<0.25	<0.25	<0.25
	化合物2	11	15	19	18	20	22	2	5	6	<0.25	<0.25	<0.25
	化合物3	9	12	15	13	13	15	1	2	3	<0.25	<0.25	<0.25
シリコーンゴム2	蒸発残留物*	260	280	330	180	190	300	18	30	75	<5	<5	<5
	化合物3	2	2	4	4	4	5	0.3	0.5	0.9	<0.25	<0.25	<0.25
	化合物4	3	3	3	3	4	5	0.3	0.5	1	<0.25	<0.25	<0.25
	化合物5	2	3	4	2	3	3	0.2	0.4	0.8	<0.25	<0.25	<0.25
	天然ゴム1	980	1300	1600	870	1100	1700	50	210	510	45	230	—
天然ゴム2	蒸発残留物*	101	141	119	57	80	89	8	25	53	28	83	—
	化合物6	42	51	45	33	38	44	1	5	11	<0.025	<0.025	—
	化合物7	47	52	37	33	34	39	0.7	3	11	<0.025	<0.025	—
	化合物8	18	30	39	29	39	59	2	11	24	18	54	—
	蒸発残留物*	180	260	450	220	350	590	35	84	230	60	110	—
	化合物9	18	30	48	35	51	75	6	14	26	17	47	—
EPDM1	化合物10	4	5	7	5	6	5	1	2	3	<0.5	<0.5	—
	蒸発残留物*	580	790	1200	480	690	1000	71	88	140	28	84	260
	化合物11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<25	<25	<25
	化合物12	23	37	92	61	78	88	38	43	53	13	30	69
EPDM2	化合物13	14	26	53	41	50	74	25	27	34	<10	11	15
	蒸発残留物*	39	68	110	25	48	88	<5	<5	15	<5	17	100
NBR1	蒸発残留物	<5	7	23	24	50	130	14	33	95	15	110	330
	化合物9	1	2	9	17	31	69	9	21	46	9	35	74
	化合物11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<10	36	102
NBR2	蒸発残留物*	<5	<5	21	15	49	120	14	37	110	17	100	330
	化合物9	0.5	2	5	13	27	64	9	20	42	8	36	72
	化合物11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<10	41	106
フッ素ゴム	蒸発残留物*	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

単位: µg/mL、—: 試験または測定せず、*: オリーブ油の場合は総移行物

1) ゴム製器具の溶出試験条件のあり方

現行のゴム製器具・容器包装の蒸発残留物試験では、容器包装は対象食品に対応した浸出用液が用いられているが、器具ではいずれも水を用いることとしている。しかし、今回の試験結果を見ても、ほとんどの場合 4%酢酸、20%エタノール及びオリーブ油では水よりも高い溶出量が得られ、極めて大きな差がみられる場合も少なくない。水では溶出力が不十分であり、各食品の特性に対応できていないことが示された。

合成樹脂製品については、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、器具の蒸発残留物試験においてそれまでの一律 4%酢酸から食品に対応した浸出用液を使用するよう改正されたが、ゴムについては見直しが行われていなかった。しかし、ゴム製器具についてもゴム製容器包装と同様に、対象食品に対応した浸出用液及び試験条件を用いる必要がある。

2) ゴム製器具・容器包装の溶出試験条件

(1) 食品擬似溶媒による試験条件

現行の蒸発残留物試験において、ゴム製器具の溶出試験条件は前述のように水を用いて 60℃/30 分及び 95℃/30 分のみであるが、ゴム製容器包装は対象となる食品により異なる。すなわち、一般食品では水を用いて 60℃/30 分及び 95℃/30 分、酸性食品では 4%酢酸を用いて 60℃/30 分及び 95℃/30 分、酒類及び油性食品では 20%エタノールを用いて 60℃/30 分である。

このうち、一般食品、酸性食品、酒類の浸出用液については、現行の容器包装の水、4%酢酸、20%エタノールでいずれのゴムも特段の問題はみられず、また、食品の特性から考えても妥当であり、しかも合成樹脂や金属缶の規格基準とも整合性がとれる。以上のことから、これらの浸出用液は変更する必要はないと考えられる。

一方、試験温度については、今回の試験結果から溶出量が試験温度の影響を強く受けることが改めて示された。現行の試験温度は、使用温度が 100℃以下の場合に 60℃、100℃を超えて使用するもので水または 4%酢酸を浸出用液とする場合は 95℃となっているが、使用温度と試験温度には乖離がみられ、より使用温度に近づける事が望まれる。

そこで、本厚生労働科学研究の分担課題「合成樹脂製器具・容器包装の規格基準に関する研究」における検討結果を踏まえて、使用温度区分を 3 段階とし、使用温度が 70℃以下では 60℃/30 分、70～110℃では 95℃/30 分、110℃超えでは 121℃/30 分の 3 段階を基本的な溶出試験条件とすることが、ゴム製器具・容器包装においても適当と考えられる（表 1 3）。

表 1 3 使用温度区分と基本的な試験条件

使用温度区分	試験温度/時間
70℃以下	60℃/30 分
70～110℃	95℃/30 分
110℃超	121℃/30 分

酒類の浸出用液である 20%エタノールでは、これまで試験条件は 60℃/30 分のみであった。しかし、70～110℃で使用される場合には 95℃/30 分で試験を行う。また、酒類と接触して 110℃を超えて使用されることはないと考えられるが、もしあれば 121℃/30 分で行うことになる。

これらの試験条件はいずれも標準的なものであり、それぞれの製品の耐熱温度や用途により特定の温度以下またはその温度で短時間しか使用されない場合は、実際に使用する温度や時間を試験条件としてもよい。

(2) 油性食品の代替溶媒による試験条件

油性食品の浸出用液は、現行の規格では 20%エタノールである。しかし、今回の試験結果において、多くのゴムで油性食品の擬似

溶媒であるオリーブ油と比較して大幅に溶出力が弱いことが示された。オリーブ油は油性食品の一つであり擬似溶媒として極めて妥当である。しかし、オリーブ油は揮発しないため、蒸発残留物試験で蒸発残留物を得ることができない。また、それと同等とみなされているオリーブ油移行試験は極めて煩雑で試験精度もよくない。

そこで、基本的な試験条件である 60°C/30 分、95°C/30 分及び 121°C/30 分のオリーブ油における溶出量とほぼ同じ溶出量を得る代替溶媒及び試験条件を蒸発残留物試験条件として採用することが適当である。また、ゴムの種類により代替溶媒に対する溶出挙動が大きく異なることから、前述のようにゴムの種類ごとに最適の代替溶媒を検討した。ゴムの種類ごとの代替溶媒及び試験条件の評価結果を表 1 4 にまとめた。

シリコーンゴムは加硫されておらず、添加剤も他のゴムとは大きく異なる。そのため、代替溶媒に対する溶出傾向も他のゴムとは異なり、95%エタノールが最適であった。

一方、天然ゴムと EPDM はほぼ同じ傾向を示し、イソオクタン及びエタノール・イソオクタンが適用可能であったが、天然ゴムでは

特にエタノール・イソオクタンが最適であった。NBR はエタノール・イソオクタン、95%エタノール及び 50%エタノールで対応可能であったが、NBR が汎用される 110°C までの使用温度区分での同等性からエタノール・イソオクタンが最も適当と考えられた。フッ素ゴムは今回の検討ではオリーブ油にも代替溶媒にも溶出が見られず、どれが最適であるか検討することはできなかつたが、いずれも溶出しないということでは同等といえる。一部の添加剤が天然ゴムや NBR と共通であることから、これら両方で対応可能なエタノール・イソオクタンを適用することとした。また、今回は検討していないが、天然ゴムに近い性質を持つイソプレンゴムやブチルゴムについてもエタノール・イソオクタンにより対応可能と考えられる。

さらに、オリーブ油 60°C、95°C 及び 121°C に対応する天然ゴム、EPDM、NBR、フッ素ゴムのエタノール・イソオクタン及びシリコーンゴムの 95%エタノールの試験温度は 25°C、40°C 及び 60°C であった。試験温度が沸点よりも低いため突沸などの心配がなく、試験操作の安全性や試験結果の再現性などからも適当な条件といえる。

表 1 4 ゴムの種類による代替溶媒と試験条件の適用性評価

代替溶媒	試験温度*	シリコーンゴム	天然ゴム	EPDM	NBR	フッ素ゴム
イソオクタン	25, 40, 60°C	▲	▽~◎	▼~◎	▼	○
エタノール・イソオクタン	25, 40, 60°C	▲	◎	▼~◎	◎	○
95%エタノール	25, 40, 60°C	◎	▼	▼	▽~◎	○
50%エタノール	60, 95, 121°C	▼	▼	▼	◎	○

* : オリーブ油の 60, 95, 121°C に対応する温度、時間はいずれも 30 分間

◎ : オリーブ油と溶出量が同程度 (1/2~2 倍の範囲以内)

○ : オリーブ油、代替溶媒ともに検出限界以下程度 (溶出が非常に小さい点では同程度の溶出力)

▲ : オリーブ油より溶出量が明らかに高い (3 倍以上)

▽ : オリーブ油より溶出量がやや低い (1/3 以内)

▼ : オリーブ油より溶出量が明らかに低い (1/3 以下)

表 1 5 油性食品用ゴム製品の試験条件案

対象ゴム	浸出用液	使用温度区分		
		70℃以下	70～110℃	110℃超
標準	エタノール・イソオクタン	25℃/30分	40℃/30分	60℃/30分
シリコーンゴム	95%エタノール	25℃/30分	40℃/30分	60℃/30分

以上のことから表 1 5 に示すように、オリーブ油 60℃/30 分、95℃/30 分及び 121℃/30 分に対応する標準的な試験条件としては、エタノール・イソオクタンを用いて 25℃/30 分、40℃/30 分及び 60℃/30 分、ただしシリコーンゴムは 95%エタノールを用いて 25℃/30 分、40℃/30 分及び 60℃/30 分が適当と結論された。

今回検討しなかったゴムや特定の製品において標準的な試験条件が適当ではない場合には、オリーブ油移行量試験との同等性等を根拠にして、別途代替溶媒や試験条件を選択することができる。

ゴム製手袋については、一般に使用温度が低く、食品との接触時間が短いことから、60℃/30 分の溶出試験は適当ではないと考えられ、別途試験条件を検討する必要がある。

5. 溶出試験条件変更の影響

この溶出試験条件の変更により最も大きな影響を受けるのは、天然ゴム、イソプレンゴムなどを材料とし油性食品を対象に使用される場合である。今回提案する試験条件案で試験を行うと規格値を超える可能性が高い。これらの製品は現行の試験法で試験を行うと浸出用液が水のため溶出量は低いが、オリーブ油への溶出量は高く、実際の油性食品への使用は適当ではない場合が多い。また、酸性食品などへの高温での使用も溶出量が高くなる場合があり、その場合にはやはり使用は適当ではない。もっとも昨年度の使用実態調査の結果では、手袋を除くとこれらのゴムは耐油性や耐熱性の面から油性食品や高温で使用さ

れることはほとんどないことから、市場での大きな混乱はないものと考えられる。また、EPDM は油性食品への使用はほとんどないが、100℃程度で使用されることがある。そのような場合は溶出量の少ない配合にすることで対応可能と考えられる。

一方、油性食品や高温で主に使用されているシリコーンゴムやフッ素ゴムにおいても、浸出用液や試験温度の変更により溶出量が増加し、標準配合のシリコーンゴム製品でも 121℃の試験では現行の規格値を超えることがある。

ゴムはゴム弾性という特性を有する材質であるが、その特性を出すためには加硫促進剤、老化防止剤、ワックスなど多くの添加剤を配合することが必要不可欠であり、そのため必然的にそれら配合剤の溶出量も多い。また、ゴム製品は Oリング、ダイヤフラム、ホースなど合成樹脂とは異なる特殊な用途に使用されるため、他の材質との代替が難しい場合も多い。さらに、手袋については様々な種類の食品へ使用されるが、接触時間が短く、使用温度も低い。そのため、これら特別な用途の製品については別途検討が必要である。

D. 結論

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、本年度は食品衛生法の蒸発残留物試験における最適な浸出用液を選択するため、食品擬似溶媒及び代替溶媒について、各種ゴムごとに様々な試験条件下で溶出試験を実施し、その溶出量

から溶出挙動を明らかにし、試験条件の見直しを行い、下記の改正案をまとめた。

使用温度区分は 70℃以下、70～110℃、110℃超の3段階とし、標準の試験条件はそれぞれ 60℃/30分、95℃/30分及び 121℃/30分とする。浸出用液は、一般食品、酸性食品及び酒類に使用するゴム製品については、現行の浸出用液である水、4%酢酸、20%エタノールとする。また、油性食品のオリーブ油との代替溶媒についてはエタノール・イソオクタン(1:1)混液とするが、シリコーンゴムは95%エタノールとし、試験条件はいずれも25℃/30分、40℃/30分及び60℃/30分とする。

これらの試験条件はいずれも標準的なものであり、それぞれの製品の耐熱温度や用途により特定の温度以下またはその温度で短時間しか使用されない場合は、実際に使用する温度や時間を試験条件としてもよい。ゴム手袋等の特殊な用途の製品については、別途試験条件を検討する必要がある。

E. 参考文献

- 1) 成田昌稔, 食品衛生研究, 36, 7-24 (1986)
- 2) Council of Europe Resolution RESAP (2004) 4, rubber products intended to come into contact with foodstuffs (2004)
- 3) Council of Europe Resolution RESAP (2004) 5, silicones used for food contact applications (2004)

4) オランダ法規, 包装・食品用器具規則 第III章 ゴム製品 (2002)

5) Code of Federal Regulations, <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&tpl=%2Findex.tpl>

6) 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)

7) ドイツ連邦リスク評価研究所推奨基準, XV シリコーン(2007)

8) 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)

9) 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)

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
1) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子: ほ乳用乳首からのN-ニトロソアミン類の溶出, 日本食品衛生学会第98回学術講演会(2009.10)

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

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 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・容器包装には合成樹脂、ゴム、ガラス、金属など様々な材質が使用されており、これらの材質中には原料に由来する残存モノマー、劣化防止や機能性向上のための各種添加剤、製造工程中に生ずる反応生成物、原料中の不純物等の多様な化学物質が残存している。これらは接触する食品によってはその中に移行する可能性があり、食品を介して人が暴露されることになる。食品衛生法では、器具・容器包装の安全性を確保するために材質別に各種の規格が定められているが、規格が未整備の材質がかなりあり、また化学物質の規制はごく一部に限られる。規格の整備を進めるためには、残存する化学物質に関する十分な情報が必要であり、分析法の開発・改良や実態の把握などが不可欠となる。今回は合成樹脂製器具の蒸発残留物試験に用いる浸出用液、ポリウレタン製品中のアミン類、食品用ラップフィルム中のノニルフェノールなど、塩素系ゴム中の2-メルカプトイミダゾリン試験法の改良について研究を実施した。

合成樹脂製器具の蒸発残留物試験では、水、4%酢酸、20%エタノールまたはヘプタンの4種類の浸出用液から使用が想定される食品に応じて最も溶出量が多くなる溶媒を選択しなければならない。そこで、市販の合成樹脂製食品用器具12種類71検体について4種類の溶媒における蒸発残留物量を調査し、溶媒の選択法を考察した。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルペンテン、ポリメタクリル酸メチルおよびポリエチレンテレフタレートの10種類の合成樹脂では、油脂および脂肪性食品の使用が想定される場合にはヘプタン、pH5以下の食品の使用が想定される場合には4%酢酸を優先的に選択し、それ以外の場合には使用状況に合わせて水または20%エタノールのいずれかを選択する。また、メラミン樹脂およびナイロンでは、使用が想定される食品に応じて、まず4%酢酸または20%エタノールを選択し、次いでメラミン樹脂では使用状況に合わせて水またはヘプタンを、ナイロンでは水、ヘプタンの順にそれぞれを選択するのがよい。

ポリウレタン製品の主モノマーであるイソシアネート類は発がん性を有する芳香族アミンに容易に変化する。そこで、これらアミン類の測定法を検討し、国内