

また、チョコレートについては、欧州連合ではペースト状のものは補正係数2、それ以外のものは補正係数3に設定されている。しかし、25℃1ヶ月における溶出比はペースト状では1.11、一般のチョコレートでも0.91と高い。チョコレートは4℃では溶出比0.1以下であるが、実際の保管温度は4℃よりも高い場合が多い。そのため、補正係数1が適当と考えられる。

以上のことから、補正係数1、即ち補正をせずに溶出量をそのまま用いる食品としては、油脂類（バター、マーガリンを含む）、並びに脂肪性食品のうちそれらと同等の溶出力を持つと考えられる、油性媒体中の各種食品（果実、野菜、魚、甲殻類及び軟体動物、肉、チーズなどの油漬け、香辛料や調味料の油漬けや油性ペースト）、ナッツペーストまたはクリーム、チョコレート、油性ソース（マヨネーズ、マヨネーズベースのソース、サラダクリーム、カレーペーストなどの油水混合物）とする。

④その他の脂肪性食品の補正係数

我が国の器具・容器包装の規格基準における通知（昭和48年7月20日環食化第541号厚生省環境衛生局長通知）において、油脂及び脂肪性食品は食品中又は表面の脂肪含量が約20%以上であって、乾燥した固型食品以外の食品と定義されている。そのため、③で補正係数1に分類した食品を除いたその他の脂肪性食品では、表面の脂肪含量はほぼ20～50%の間にある。すなわち、欧州連合の定める食品擬似溶媒D2の補正係数2～5に対応する食品よりもその範囲ははるかに狭い。

また、補正係数2に対応する溶出比は0.5、補正係数3は0.33、補正係数4は0.25、補正係数5は0.2であるが、蒸発残留物試験の精度や食品の多様性を考えると、このような狭い範囲で区別を行うことは極めて難しい。実

際、欧州連合が定める補正係数と溶出試験で得られた溶出比はほとんど対応しておらず、補正係数毎に細かく食品を区分することの困難さが示されている。

そこで、補正係数1が設定されていないその他の脂肪性食品（食品の脂肪含量または食品表面の脂肪含量20%以上）は、溶出比が高いものも一部あるがほぼ0.5以下であることから、原則として補正係数2を適用することとする。

しかし、それらの脂肪性食品の中には、溶出比が0.5よりもはるかに低いものもある。また、欧州連合の規格との整合性の観点からも補正係数3及び4を設定する必要がある。そこで、補正係数3または4の適用は、特定の食品に特定の使用条件で使用される特定の器具・容器包装において、その溶出比が0.33または0.25以下になることが科学的に示された場合に限ることとする。

一方で、補正係数5は溶出比0.2以下に相当するが、表8で溶出比0.2以下の羊の蒸し焼き、鶏肉、豚肉、マスタードペーストなどは、脂肪含量が低いことから我が国では脂肪性食品に分類されていない。このことから補正係数5については設定の必要はないと考えられる。

⑤溶出量補正係数のまとめ

蒸発残留物試験の改正案には、実際よりも過大に評価されないために、油脂及び脂肪性食品の溶出量補正係数の導入が不可欠である。補正係数1、即ち補正をせずに溶出量をそのまま用いる食品としては、油脂類（バター、マーガリンを含む）、並びにそれらと同等の溶出力を持つと考えられる油性媒体中の各種食品（果実、野菜、魚、甲殻類及び軟体動物、肉、チーズなどの油漬け、香辛料や調味料の油漬けや油性ペースト）、ナッツペーストまたはクリーム、チョコレート、油性ソース（マ

ヨネーズ、マヨネーズベースのソース、サラダクリーム、カレーペーストなどの油水混合物)とする。

また、それ以外の脂肪性食品(表面の脂肪含量20%以上)は原則として補正係数2とする。ただし、特定の食品に特定の使用条件で使用される特定の器具・容器包装の溶出比が0.33(1/3)または0.25(1/4)以下になることが科学的に示された場合には、補正係数3または4を適用することができる。

2. 食品との接触時間が短く接触温度も低い製品の試験条件

食品との接触時間が短くしかも接触温度も低い製品では、標準的な試験条件である60℃30分で試験を行うと溶出量が高くなりすぎて、現実に即さない過大な評価となる可能性がある。

そこで、今年度厚生労働科学研究の分担研究「ゴム製器具・容器包装の安全性向上に関する研究」において、このような製品の試験条件について手袋を例として検討がなされた。詳細については本報告書の当該ページを参照されたい。ここではその検討結果の概要を述べるとともに、これを合成樹脂製器具・容器包装にも適用することとする。

溶出試験では、実際の製品の使用条件と近似した試験条件が望ましい。そのため、使用温度が40℃以下で食品との接触時間が30分以下の器具及び容器包装については、使用温度区分を新たに設け、試験条件を40℃30分とする。ただし、使用温度が40℃以下であっても使用時間が30分を超える場合には60℃30分の試験を適用することとする。

さらに、接触時間が数秒から数分と極めて短い場合には、試験時間を30分より短くすることが望まれる。しかし、試験時間が余り短いと精度よく試験を実施することが難しい。

再現性等を考慮すると規格試験としては10分間が適当と判断された。すなわち、食品との接触時間が10分以内である場合には試験時間を10分とすることができる。

たとえば、手袋については、皮膚の感受性から50℃を超える温度に接触していることは難しく、また食品との接触時間も短いことから、40℃10分を試験条件とすることが適当である。

また、油脂及び脂肪性食品のオリーブ油60℃に対応する試験条件として、多くの樹脂ではイソオクタン25℃、ポリメチルペンテンでは95%エタノール25℃を提案している。そのため、オリーブ油40℃に対応する試験条件として25℃より低い温度に設定する必要がある。しかし、25℃より低い温度、すなわち試験室の温度より低い温度で試験を行う場合には、溶出液の温度を一定に管理することが難しく試験精度が低下する。

一方、いくつかの試料を用いた試験で、オリーブ油40℃の溶出量は60℃のほぼ半分であった。そのため、油脂及び脂肪性食品の40℃の溶出量は、オリーブ油60℃に対応するイソオクタンや95%エタノールで得られた溶出量の1/2(補正係数2)とする。

3. 高温条件の溶出試験における代替試験

121℃という高温条件で溶出試験を行うと、エタノール類では試験溶液の漏れや溶出液の突沸、加圧加熱装置の暴発などの可能性があり、また4%酢酸では加圧加熱装置を腐食させる可能性がある。そこで、昨年度の本研究において、20、50及び95%エタノールや4%酢酸を用いた121℃30分の代替試験として、試料と溶出溶媒をガラス瓶に密封して100℃2時間及び試料と溶出溶媒をナスフラスコに入れ冷却管を付けて還流で2時間の溶出試験を実施した。

その結果、4%酢酸については還流 2 時間で 121°C30 分とほぼ同等から 2/3 程度、沸騰水浴 2 時間で 2/3 から 1/2 程度の溶出量が得られた。そのため、還流 2 時間及び沸騰水浴 3 時間であれば代替可能と判断された。

しかし、20、50 及び 95%エタノールでは、沸騰水浴、還流ともに 2 時間の溶出では十分ではなく、さらに長時間の溶出を行う必要があると推測された。そこで、本年度はこれらの試料のうち溶出が見られるものについて、沸騰水浴及び還流 4 時間の試験を追加した。これらの結果を昨年度の結果とあわせて表 9 にまとめた。

密封状態での沸騰水浴加熱と冷却器を付けた還流加熱を比較すると、定量限界未満の場合は比較できないがそれ以外はすべて沸騰水浴の方が高かった。また、いずれの場合も、

試験時間 4 時間の方が 2 時間より高く、その差は 1.1~2 倍程度であった。

しかし、121°C30 分と沸騰水浴 4 時間を比較すると、95%エタノールの HDPE や PVDC ではほぼ同等と考えられたが、それ以外の溶出溶媒や樹脂では後者は 44~82%であり、同等とするにはやや低かった。

20%エタノールは、酒類でアルコール含量が 20%以下の場合に溶出溶媒として使用される。また、アルコール含量が 20%を超えるものについては、実濃度以上のエタノール溶液を用いることとしており、50%エタノール溶液またはそれ以上の濃度のエタノール溶液が溶出溶媒となる可能性がある。しかし、酒類では 110°Cを超える滅菌が行われる可能性は極めて低く、121°C30 分の試験が課される可能性はほとんどないと考えられる。

表 9 20、50 及び 95%エタノールにおける 121°C30 分間の代替試験条件の検討

溶出溶媒	試料	121°C30 分	沸騰 2 時間	沸騰 4 時間	還流 2 時間	還流 4 時間
95%エタノール	HDPE	82	48	93	26	39
	PP (RPP)	12	<5	-	<5	-
	PP (CaCO3)	39	20	32	15	23
	PET	52	18	23	7	13
	PA	268	176	194	90	114
	PVDC	27	26	-	23	-
50%エタノール	HDPE	<5	<5	-	<5	-
	PP (RPP)	<5	<5	-	<5	-
	PP (CaCO3)	5	<5	<5	<5	7
	PET	25	9	12	<5	8
	PA	膨張	-	-	-	-
	PVDC	14	<5	8	6	12
20%エタノール	PET	5	<5	<5	<5	<5
	PA	238	129	166	94	136
	PVDC	<5	-	-	-	-

単位：μg/ml、1 cm²あたり 2 ml の溶出溶媒を用いた浸漬溶出法で試験を行った。

4. 個別規格未設定の合成樹脂における蒸発残留物試験

合成樹脂製器具及び容器包装の蒸発残留物試験は、現行法では個別規格が設定されている合成樹脂のみに規定されている。しかし、蒸発残留物の規格は、厚生省告示第 434 号(昭和 41 年 10 月 4 日付)においては全ての合成樹脂を対象とする規格であった。しかし、厚生省告示第 20 号(昭和 57 年 2 月 26 日付)による規格基準改正の過程において、個別規格が設定されていない樹脂については抜け落ちたという経緯がある。

蒸発残留物試験は、器具及び容器包装からの溶出物の総量を規制する溶出試験の根幹であり、器具・容器包装の安全性確保の上から重要である。そのため、個別規格が設定されていない合成樹脂についても、蒸発残留物規格の設定は必須である。

その際、油脂及び脂肪性食品以外の食品については、個別規格設定済みの樹脂と同様に、水、4%酢酸、20%エタノールを用いた標準試験条件を適用することができる。しかし、油脂及び脂肪性食品は、個別規格が設定済みの合成樹脂については全てオリーブ油との比較試験を行い、ほぼ同等の溶出量となる代替溶媒及び試験条件を設定しているが、未設定樹脂については検討がなされていない。

そこで、個別規格が設定されておらず、オ

リーブ油の代替溶媒が検討されていない樹脂については、オリーブ油溶出試験を課すのが適当と考えられる。もちろん、一度オリーブ油試験を行い適切な代替溶媒と試験条件が設定されれば、その試験条件により試験を行うことが認められるべきである。

オリーブ油溶出試験法については、平成 20～21 年度厚生労働科学研究において改良試験法の検討を行ったが、規格試験法としてどの方法が適当であるかについては平成 24 年度に検討する予定である。

5. 蒸発残留物試験に関わる規格の改正原案

平成 19～21 年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗剤の安全性確保に関する研究」及び昨年度と本年度の厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究」において、合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験について、様々な検討を行ってきた。

これらの研究結果を踏まえて、食品、添加物等の規格基準(告示第 370 号)第 3 器具及び容器包装のうち、合成樹脂の蒸発残留物試験に関わる規格の改正原案を作成した。改正原案とその注解を以下に記載した。なお、波下線部分が現行法より変更した部分である。

蒸発残留物試験に関わる規格基準改正原案

食品、添加物等の規格基準(昭和 34 年厚生省告示第 370 号)

第 3 器具及び容器包装

B 器具又は容器包装一般の試験法

5 蒸発残留物試験法

蒸発残留物試験法は、所定の方法によって試料より溶出溶媒に移行する物質の量を測定する試験である。

操作法

別段の規定があるもののほか、次の表の第1欄に掲げる食品に接触して使用する器具又は容器包装はそれぞれ第2欄に掲げる溶媒を溶出溶媒として用いて作った試験溶液について、次の試験を行う。

第 1 欄		第 2 欄
油脂及び脂肪性食品		<u>イソオクタン, 95%エタノール, オリーブ油</u>
酒類	<u>アルコール分20%を超えるもの</u>	<u>実濃度のエタノール</u>
	<u>アルコール分20%以下のもの</u>	20%エタノール
油脂及び脂肪性食品並びに酒類以外の食品	<u>pH 4.6 を超えるもの</u>	水
	<u>pH 4.6 以下のもの</u>	4%酒酢

試験溶液 200～300 ml (イソオクタンを溶出溶媒とした場合は、試験溶液 200～300ml をナス型フラスコに移し、減圧濃縮して数 ml とした濃縮液及びそのフラスコをイソオクタン約 5ml ずつで 2 回洗った洗液)を、あらかじめ 105℃で乾燥した重量既知の白金製、石英製又は耐熱ガラス製の蒸発皿又はビーカーに採り、水浴上で蒸発乾固する。次いで、105℃で 2 時間乾燥した後、デシケーター中で放冷する。冷後、秤量して蒸発皿の前後の重量差 a(mg)を求め、別に試験溶液と同量の溶出溶媒を用いて操作を行い空試験値 b(mg)を求め、次式により蒸発残留物の量を求める。

$$\text{蒸発残留物}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{(a-b) \times \text{試験溶液の総量}(\text{ml}) \times 1,000}{\text{試料の表面積}(\text{cm}^2) \times \text{試験溶液の採取量}(\text{ml})}$$

ただし、ふた密封材の場合には、次式により蒸発残留物の量($\mu\text{g}/\text{ml}$)を求める。

$$\text{蒸発残留物}(\mu\text{g}/\text{ml}) = \frac{(a-b) \times 1,000}{\text{試験溶液の採取量}(\text{ml})}$$

なお、油脂には使用せず、脂肪性食品のみに接触して使用する器具又は容器包装にあっては、得られた油脂及び脂肪性食品の蒸発残留物の量を 2 で除したものを、脂肪性食品の蒸発残留物の量とする。また、特定の脂肪性食品への溶出量がオリーブ油への溶出量の 1/3 または 1/4 以下であることが合理的に示される場合にあつては、得られた油脂及び脂肪性食品の蒸発残留物の量を 3 又は 4 で除したものを、その食品に対する蒸発残留物の量とする。

また、オリーブ油を溶出溶媒とする場合は、オリーブ油試験法により総溶出量を求め蒸発残留物の量とみなす。(オリーブ油試験法については平成 24 年度に検討予定である)。

注解

1. 油脂及び脂肪性食品と接触して使用する器具及び容器包装の溶出溶媒は、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各条で規定する。
2. ふた密封材で得られる蒸発残留物の量は溶出溶媒あたりの量である。
3. ここでいう油脂とは、植物油脂、動物脂、バター、マーガリン、ショートニングのほか、油脂とほぼ同等の溶出力をもつ油性媒体中の食品（果実、野菜、魚、甲殻類及び軟体動物、肉及びチーズの油漬け、香辛料や調味料の油漬けや油性ペースト）、ナッツペースト、チョコレート、油性ソース（マヨネーズ、マヨネーズベースのソース、その他の油水混合物）を含む。また、ここでいう脂肪性食品とは、食品中または表面の油脂含量が約 20%以上で、上記以外の食品を指す。

10 溶出試験における試験溶液の調製法（現時点では蒸発残留物試験のみが対象）

特に定める場合を除いては、次の方法により試験溶液を調製する。

試料は原則としてほこり等が付着しないように保管しそのまま試験に供する。ただし、綿くずのでない布またはブラシで表面のほこり等を除去したり、一般に水洗いしてから使用するものは水で洗浄してもよい。

試料と溶出溶媒は、以下のいずれかの方法により接触させる。

(1) 液体を入れることができる試料は、溶出溶媒を入れ密閉または密封する。密閉または密封できないものはふた、ガラス板等で覆う。

(2) 液体を入れることができない試料は、片面溶出器に装着し溶出溶媒を入れてふたをす

る。

(3) 両面が同等と見なせる試料は溶出溶媒に浸漬する。

(4) ふた密封材は、それが装着される容器に溶出溶媒を入れて密封したのち倒立する。

別段の規定があるもののほか、次の表の第 1 欄に掲げる温度で使用される器具又は容器包装は、溶出溶媒が水、4%酢酸、20%エタノール、実濃度のエタノール、95%エタノール、オリーブ油の場合は第 2 欄、イソオクタンの場合は第 3 欄に掲げる温度に保ちながら 30 分間静置する。使用温度が 40℃以下で食品との接触時間が 30 分未満であり、溶出溶媒がイソオクタンの場合には、得られた溶出量を 2 で除したものを溶出量とみなす。

第 1 欄	第 2 欄	第 3 欄
40℃以下(かつ接触時間が 30 分以下)	40℃	25℃
70℃以下	60℃	25℃
70℃超え 110℃以下	95℃	60℃
110℃超え	121℃	70℃

なお、試験温度が 100℃以下の場合には水浴、121℃の場合は加圧加熱可能な装置を用いて

試験温度を保つ。ただし、溶出溶媒として4%酢酸を用い121℃で30分間の試験を行う場合は、還流させながら2時間または沸騰水浴で3時間の試験に代替することができる。

ただし、指定された溶出溶媒または試験条件が適当でない場合には、合理的な根拠を示した上で適当な溶出溶媒または試験条件に変更することができる。

注解

1. 水洗いをしてから使用するものとは、その器具又は容器包装を使用前に水洗いをするのが一般的に明らかかまたはその旨表記されているものを指す。
2. 使用する溶出溶媒量は、器具又は容器包装に充填する場合には実際に使用の際の内容量、それ以外の場合は試料の表面積1cm²あたり1~2 mlを目安とする。
3. 試験温度の保持に装置を用いる場合は、試験温度が25から95℃の場合は原則として水浴、121℃の場合は原則として加圧加熱装置を使用する。95℃の場合には沸騰水浴を用いる。電気乾燥器を用いる場合には、溶出溶媒が試験温度に保たれることを温度計等により事前に確認してから使用することが望ましい。
4. 保温や加熱を目的としない飲食器等については使用温度区分を70℃以下とみなす。
5. ここに示した試験条件は標準的なものである。耐熱温度や用途により特定の温度以下でのみ使用される場合や使用時間が短い場合には、実際に使用される温度や時間を試験条件とすることができる。たとえば手袋では40℃10分とする。また、135℃を超えるような高温で使用する場合には今後検討が必要である。そのほか、科学的な根拠に基づき同等またはより厳しいとみなすことができる代替条件を用いてもよい。

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

2 合成樹脂製の器具又は容器包装

(2) 個別規格

1. フェノール樹脂、メラミン樹脂又はユリア樹脂を主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a ③ 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は100μg/cm²または60μg/ml以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

2. ホルムアルデヒドを製造原料とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a ② 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は100μg/cm²または60μg/ml以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

3. ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

b① 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

4. ポリエチレン及びポリプロピレンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a① 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

5. ポリスチレンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

b① 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。また、ゴム分を1%以上含有するポリスチレンで使用温度が $70\sim 110^\circ\text{C}$ の場合には試験温度は 25°C でもよい。

6. ポリ塩化ビニリデンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

b① 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合には95%エタノールを溶出溶媒とし、使用温度が 70°C 以下の場合には 60°C 、 $70\sim 110^\circ\text{C}$ の場合には 80°C 、 110°C 超えの場合には 95°C を試験温度とする。

7. ポリエチレンテレフタレートを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a③ 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

8. ポリメタクリル酸メチルを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a② 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

9. ナイロンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a② 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

10. ポリメチルペンテンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a① 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合には95%エタノールを溶出溶媒とし、使用温度が70℃以下の場合には25℃、70~110℃の場合には40℃、110℃超えの場合には60℃を試験温度とする。

11. ポリカーボネートを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

b② 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

12. ポリビニルアルコールを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a① 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

13. ポリ乳酸を主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a② 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはイソオクタンを溶出溶媒とする。

14. それ以外の合成樹脂製の器具又は容器包装

a① 蒸発残留物

蒸発残留物試験を行うとき、その量は $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ または $60 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下でなければならない。ただし、油脂及び脂肪性食品に接触して使用する場合にはオリーブ油を溶出溶媒とする。なお、オリーブ油と同等以上の溶出力をもつことが科学的に示された試験条件で代替することができる。

D. 結論

合成樹脂製器具・容器包装の規格基準のうち蒸発残留物試験について研究を行ってきた。今年度は、油脂及び脂肪性食品の溶出量補正係数について検討を行い、蒸発残留物試験の改正案には溶出量補正係数の導入が不可欠であるという結論を得た。補正係数1、即ち補正をせずに溶出量をそのまま用いる食品としては、油脂類（バター、マーガリンを含む）、並びにそれらと同等の溶出力を持つと考えられる油性媒体中の各種食品（果実、野菜、魚、甲殻類及び軟体動物、肉、チーズなどの油漬け、香辛料や調味料の油漬けや油性ペースト）、ナッツ（ペーストまたはクリーム状）、チョコレート、油性ソース（マヨネーズ、マヨネーズベースのソース、サラダクリーム、カレーペーストなどの油水混合物）とする。また、それ以外の脂肪性食品（表面の脂肪含量20%以上）は原則として補正係数2とする。ただし、特定の食品に特定の使用条件で使用される特定の器具・容器包装の溶出比が0.33(1/3)または0.25(1/4)以下になることが科学的に示された場合には、補正係数3または4を適用することができる。

また、使用温度が40℃以下で食品との接触時間が30分以下の器具及び容器包装については、使用温度区分を新たに設け、試験条件を40℃30分とする。その中でも食品との接触時間が10分以内である場合には試験時間を10分とすることができる。また、油脂及び脂肪性食品の40℃における溶出量は、オリーブ油60℃に対応するイソオクタンや95%エタノールの試験条件で得られた溶出量の1/2（補正係数2）とする。

一方、試験温度121℃で揮発性溶媒や酢酸を用いる溶出試験は、安全性、機器へのダメージ、煩雑さなどで問題がある。代替試験条件の検討を行い、4%酢酸については還流2

時間または沸騰水浴3時間で代替可能と判断された。しかし、20、50及び95%エタノールについては、沸騰水浴や還流で4時間溶出を行っても十分な溶出は得られず、代替は困難と判断された。

個別規格が設定されていない合成樹脂に対しても蒸発残留物試験を設定することは必須である。その場合に、油脂及び脂肪性食品の試験については、オリーブ油溶出試験を行うことが適当である。

これまでの研究成果を踏まえて、食品、添加物等の規格基準（告示第370号）第3器具及び容器包装のうち、蒸発残留物に関わるB器具又は容器包装一般の試験法5蒸発残留物試験法、10溶出試験における試験溶液の調製法、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2合成樹脂製の器具又は容器包装（2）個別規格について改正原案を作成し、その注解を付記した。

なお、オリーブ油溶出試験法については、次年度に検討の予定である。

E. 参考文献

- 1) 2011年1月14日付「欧州委員会規則(EU)No 10/2011」
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:012:0001:0089:EN:PDF>
- 2) 1985年12月19日付「食品接触用プラスチック材料及び製品の成分溶出試験に使用する擬似溶媒リストに係る理事会指令85/572/EEC」
https://webgate.ec.europa.eu/sanco_foods/main/?event=document.view&identifier=9&documentTypeId=56
- 3) 欧州食品安全機関“Note for Guidance”, p. 93~94(2006年6月8日).
- 4) 欧州委員会・英国農林水産省「油性接触へ

- の溶出試験方法の確立」, p. 13~14, p. 33~34 (2000年).
- 5) EFSA ジャーナル「軟質 PVC 食品包装フィルムに可塑剤として使用される DEHA に対し補正係数 5 適用に関する欧州委員会からの要請に対する AFC パネル意見書」(2005年)
<http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/217.pdf>
- 6) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編, 日本食品成分表 2010, 全国官報販売協同組合(2010年)
- 7) H17~19年度「食品健康影響評価技術研究器具・容器包装に用いられる合成樹脂のリスク評価法に関する研究」研究報告書別冊「米国及び欧州連合における食品接触物質評価のためのガイダンス(原文及び和訳)」, p. 304.
<http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/scdoc/21r.htm>
- 8) D. Bennink & R. Franz, “Food migosure” プロジェクト閉会カンファレンス議事録「食品接触材料からの消費者暴露推定のための新たなコストパフォーマンスの良いツールとしてのプラスチックから食品への溶出のモデル化」, p. 22 (2008年).

http://crl-fcm.jrc.it/files/FOOD_MIGROSURE_proceedings_final%20conference_sm.pdf

- 9) JRC, “Foodmigrosure” 最終報告書(合成版)」, p. 49 (2009年).
http://crl-fcm.jrc.it/files/FOOD_MIGROSURE_synthetic_final_report.pdf

F. 健康危害情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 河村葉子, 和田岳成, 古川由佳子, 山口未来, 六鹿元雄: 油性食品用合成樹脂製器具・容器包装における蒸発残留物試験の溶出条件の検討, 食品衛生学雑誌, 執筆中

2. 学会発表

- 1) 河村葉子, 山口未来, 六鹿元雄: 合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物規格における溶出試験条件, 第48回全国化学技術協議会年会(2011.11)

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

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、本年度は食品衛生法の蒸発残留物試験について、食品との接触時間が短いゴム製品の使用実態にあわせた試験条件の検討を行った。また、手袋については様々の溶出溶媒での蒸発残留物を測定した。さらに、ゴム製品全般について、蒸発残留物試験におけるその他の条件及び規格値を検討した。

食品との接触時間が短いゴム製品については、30分間の試験時間では実際の食品への移行量に比べて明らかに過大評価となる。試験時間は実際の接触時間と同じとすることが最も適当と考えられるが、試験時間が数秒～数分と短い場合には試験結果の再現性等に問題が生じる可能性が高い。そこで、試験時間は試験温度が保持可能であり、安定した結果が得られる10分間が適当と考えられた。また、手袋はその使用方法から45℃以上で使用することがほとんどない。そのため、手袋の試験温度は、使用可能な温度及びヒトの体温から40℃が適当と考えられた。また、オリーブ油40℃10分間の溶出量に対応する試験条件を検討したところ、オリーブ油60℃10分間に対応するエタノール・イソオクタン（1：1）混液25℃10分間の溶出量のおよそ1/2であった。そこで、試験はエタノール・イソオクタン（1：1）混液25℃10分間で行い、得られた溶出量を1/2とした値をオリーブ油40℃10分間に対応する蒸発残留物量とすることとした。

国内で流通する手袋について40℃10分間での蒸発残留物を測定したところ、4%酢酸で溶出量の高いものが多くみられた。その原因を調べたところ、大部分は手袋に添加された充填剤の炭酸カルシウムに由来して溶出したカルシウムから、蒸発残留物試験中に生成した酢酸カルシウムであった。そのため、規格値を超える場合にはクロロホルム可溶物量または酢酸カルシウム量の補正を行った蒸発残留物量を求めて適合判定を行うなどの措置を導入することが必要と考えられた。

ゴム製品の蒸発残留物の規格値は、ゴムが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や器具・容器包装への使用頻度が低いことから合成樹脂製品の2倍に設定されている。一方、今回提案した改正案の試験条件は現行よりもかなり厳しくなることから、合成樹脂製品では欧州連合の規格などをもとに100 µg/cm²という規格値を提案している。以上のことを考慮すると、ゴム製品の規格値は200 µg/cm²（100 µg/mLに相当）とするのが妥当と結論された。

その他、溶出試験前の試料の水洗の有無、食品分類及び溶出量の表記法については、平

成 22 年度の本厚生労働科学研究の分担研究課題合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上に関する研究の検討結果に一致させることとした。

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

菅沼紀之、青木 寿、小林敬司

：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

飯島章夫：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

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

食品接触用途のゴム製品は、主に器具としては乳器具用乳首、へら、密閉容器のパッキン、まな板、手袋などの家庭用途から、食品製造・加工・包装装置のホース、ダンパー、パッキン、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、容器包装としても、ようかんや豆腐の風船状容器、パッキングなどに使用されている。

我が国のゴム製器具・容器包装の規格基準は、食品衛生法に基づき昭和 61 年 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 第 3 器具及び容器包装に記載されているが、それ以後の見直しはほとんど行われていない。

しかし、その間に合成樹脂では様々な規格基準の改正が行われたため、両者に齟齬が生じている。そのほか、現行のゴム製器具及び容器包装の規格基準には様々な課題が存在しており、ゴム製品の安全性向上を図るためにもゴム製器具・容器包装の規格基準の見直し

が必須である。

平成 22 年度の本研究において、食品衛生法の蒸発残留物試験における標準の試験条件と最適な溶出溶媒を提案した。しかし、ゴム製品はその特性から O リング、ダイヤフラム、ホース、手袋など特殊な用途に使用される製品が多く、これらの大部分は食品との接触時間が短く、使用温度も限られている。そのため、これら特別な用途の製品については別途試験条件の検討が必要と考えられた。そこで本年度は食品との接触時間が短いゴム製品について、製品の使用実態にあった蒸発残留物試験における試験条件の検討を行った。また、手袋については様々な溶出溶媒での蒸発残留物量を測定し試験条件の妥当性を検討した。さらに、蒸発残留物試験に関わるその他の条件及び規格値についても検討した。

B. 研究方法

1. 試料

シリコンゴムシート：High Consistency Rubber (HCR) 及び Liquid Silicone Rubber (LSR) の 2 検体、ニトリルゴム (NBR) シート：カーボンブラック配合 1 検体、いずれも平成 21 年度の本研究で用いた試料と同じもの。

天然ゴム製手袋：9 検体、ニトリルゴム製手袋：14 検体、ポリ塩化ビニル製手袋：1 検体、いずれも日本グローブ工業会及び日本調理用手袋協会から供与を受けた市販品

2. 試薬

水：精製水または MILLI-Q Gradient (Millipore 社製) により精製した超純水。

エタノール・イソオクタン：エタノールとイソオクタンを 1：1 で混合したもの

ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム及び亜鉛標準原液：各 1000 µg/mL 標準液 SCP Science 社製

3. 溶出試験

食品衛生法に準じて表面積 1 cm² あたり 2 mL の溶出溶媒に試料を浸漬し、設定した試験温度及び試験時間で溶出試験を行った。

4. 蒸発残留物試験

食品衛生法の蒸発残留物試験法に準拠して行った。溶出液 50~200 mL を採取し、4%酢酸、10%エタノール及び 20%エタノールについてはホットプレート上で約 30 mL まで、イソオクタン、エタノール・イソオクタン及び 95%エタノールについては減圧下で約 10 mL まで濃縮した後、いずれも重量既知のガラス製ビーカーに移し、100°C に設定したホットプレート上で濃縮し乾固直前でホットプレートから下ろし余熱で乾固させた。その後、105°C に設定した恒温乾燥器で 2 時間加熱した。デシケーター内で 1 時間放冷後重量を測定し、操作前後のビーカーの重量差 a (mg) を求めた。また、空試験として溶出溶媒についても同様に操作し、空試験前後のビーカーの重量差 b (mg) を求めた。

蒸発残留物量は次式により算出した。

蒸発残留物量 (µg/mL) = (a-b) × 10³ / 溶出液の採取量 (mL)

試験は高い試験温度から順次行い、蒸発残留物量が定量限界以下であった場合はそれ以下の温度では試験を行わず定量限界以下と推定した。

5. クロロホルム可溶物試験

4%酢酸を用いて作成した溶出液を 4. 蒸発残留物試験 に従って操作したのち、得られた蒸発残留物にクロロホルム 30 mL を加え、加温した後これをろ過し、ろ液を重量既知の耐熱ガラス製の蒸発皿に移した。更にクロロ

ホルム 10 mL ずつで 2 回不溶物を洗い、加温した後これをろ過し、ろ液を蒸発皿に合わせ、水浴上で蒸発乾固した。冷後、秤量して蒸発皿の前後の重量差 a (mg) を求め、次式によりクロロホルム可溶物の量を求めた。

クロロホルム可溶物量 (µg/mL) =
$$\frac{(a-b) \times 1,000}{\text{最初の試験溶液の採取量 (mL)}}$$

ただし、b：試験溶液と同量の溶出溶媒について得た空試験値 (mg)

6. 溶出金属の定量

1) 試験溶液の調製

4%酢酸を浸出溶液とした溶出液を試験溶液とし、0.1 mol/L 硝酸で適宜希釈して ICP で測定した。

2) ICP 測定条件

誘導結合プラズマ発光分析計：SPS7800 SII ナノテクノロジー (株) 製

高周波出力：1.2 kW、キャリアーガス：アルゴン 0.35 L/min、プラズマガス流量：アルゴン 17 L/min、補助ガス流量：アルゴン 0.6 L/min、測定波長：589.592 nm (Na)、279.553 nm (Mg)、766.490 nm (K)、393.366 nm (Ca)、202.548 nm (Zn)

3) 定量

得られた各金属の発光強度を用いて絶対検量線法により検量線を作成して定量した。

7. オリーブ油総移行量試験

オリーブ油総移行量試験は平成 21 年度の本研究に記載の方法と同様に行った。

なお、上記の試験のうち 4 は(財)日本食品分析センター、(財)化学研究評価機構高分子試験・評価センター及び国立医薬品食品衛生研究所、5 及び 6 は国立医薬品食品衛生研究所、7 は (財)日本食品分析センターにおいて実施した。

C. 研究結果及び考察

1. 平成 21 年度に提案した試験条件

平成 21 年度の厚生労働科学研究において、9 種類のゴム製シートを作成し、水、4%酢酸、20%エタノール、オリーブ油、イソオクタン、エタノール・イソオクタン (1:1) 混液、95%エタノール及び 50%エタノールの 8 種類の食品擬似溶媒や代替溶媒を用いて、各種試験温度における蒸発残留物量や総移行量、さらに個別化合物の溶出量を測定した。

この結果から、使用温度区分を 70°C 以下、70~110°C、110°C 超の 3 段階とし、試験条件はそれぞれ 60°C 30 分、95°C 30 分及び 121°C 30 分が適当と考えられた (表 1)。また、ゴム製器具の溶出溶媒はゴム製容器包装と同様に使用対象食品に対応した溶媒を選択するように変更する。さらに、油脂及び脂肪性食品 (油性食品) の擬似溶媒であるオリーブ油と比べて現行の水や 20%エタノールは溶出力が弱く、油性食品の溶出溶媒として適当とはいえなかった。一方でオリーブ油は蒸発しないため蒸発残留物試験を行うことができ

ず、代替試験であるオリーブ油総移行試験は煩雑で分析精度も低く、食品衛生法の規格試験としては適当ではなかった。そこで、蒸発残留物試験に使用できるオリーブ油の代替溶媒とその試験条件について検討した。オリーブ油 60°C 30 分、95°C 30 分及び 121°C 30 分の溶出量に対応する試験条件として、天然ゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、フッ素ゴム等ではエタノール・イソオクタン (1:1) 混液、シリコーンゴムでは 95%エタノールを溶出溶媒とし、試験条件はそれぞれ 25°C 30 分、40°C 30 分及び 60°C 30 分が適当と結論された (表 2)。

しかし、この条件は標準的な試験条件であり、それぞれの製品の使用条件に近似した試験条件で試験を行うことが望まれる。ゴム製品はその特性から O リング、ダイヤフラム、ホース、手袋など特殊な用途に使用される製品が多い。さらにこれらの大部分は食品との接触時間が短く、使用温度も限られる場合が多い。そのため、食品との接触時間が短いものや、低い温度で使用されるものについては

表 1 使用温度区分と標準的な試験温度/時間案

使用温度区分	試験温度/時間
70°C 以下	60°C 30 分 (25°C 30 分)
70~110°C	95°C 30 分 (40°C 30 分)
110°C 超	121°C 30 分 (60°C 30 分)

() : エタノール・イソオクタン (1:1) 混液または 95%エタノールを溶出溶媒とする場合

表 2 蒸発残留物試験におけるゴム製器具・容器包装の溶出溶媒

食品区分	現行法		改正案	
	容器包装	器具	シリコーンゴム製器具・容器包装	シリコーンゴム製以外の器具・容器包装
油性食品	20%エタノール	水	95%エタノール	エタノール・イソオクタン (1:1) 混液
酒類	20%エタノール	水		20%エタノール
酸性食品	4%酢酸	水		4%酢酸
一般食品	水	水		水

実際の溶出量よりも過大評価される可能性がある。そこで、特定の条件下で使用される製品については別途試験条件を検討することとした。

2. 海外の規制

海外においては、ドイツ連邦リスク評価研究所（Bundesinstitut für Risikobewertung：BfR）の推奨基準 XXI¹⁾、オランダ包装・食品用器具規則²⁾及び欧州評議会(CoE)の政策綱領 Resolution ResAP (2004) 4³⁾、中国 GB4806.1-94⁴⁾及び韓国の食品用器具・容器包装規格⁵⁾でゴム製器具・容器包装に総移行量規格が設定されている。

BfR の推奨基準では、食品との接触時間により製品を3つのカテゴリーに分類して

おり、カテゴリーごとに適当な試験条件を設定している。パッキン、コンベヤベルト、ミルクマシン用ホース、手袋などはカテゴリー3（食品との接触時間が10分間以下の製品）に分類しており、試験条件は40℃で10分間としている（表3）。

オランダ包装・食品用器具規則及び欧州評議会(CoE)の Resolution ResAP (2004) 4では、食品の種類、食品接触面積、食品接触温度、食品との接触時間、使用頻度から算出した値により製品を以下の3つのカテゴリーに分類している（表4）。カテゴリー3は成分の移行を無視できる製品として総移行量が規定されていないが、カテゴリー1及び2の製品では、総移行量が60 mg/kg以下と設定されている。試験条件については

表3 BfR 推奨基準 XXIにおける製品の分類と総移行量規格

カテゴリー	製品例	試験条件	浸出溶液 ^{*1}	規制値
カテゴリー1 食品との接触時間が24時間～数月	貯蔵容器、容器のライニング、缶、瓶等のシーリング	40℃、 10日間	蒸留水	500 µg/cm ²
			10%EtOH	500 µg/cm ²
			3%酢酸	1500 µg/cm ² ^{*2}
カテゴリー2 食品との接触時間が24時間以内	食品供給ホース、瓶のキャップ、蒸気鍋用シーリング、蓋のシール、バルブのボール	40℃、 24時間	蒸留水	200 µg/cm ²
			10% EtOH	200 µg/cm ²
			3%酢酸	1000 µg/cm ² ^{*3}
カテゴリー3 食品との接触時間が10分間以内	搾乳用ゴム、ミルクマシン用ホース、ポンプパッキン、膜、コルベン、コンベヤーベルト、食品用手袋	40℃、 10分間	蒸留水	100 µg/cm ²
			10% EtOH	100 µg/cm ²
			3%酢酸	500 µg/cm ² ^{*4}
カテゴリー4 食品との接触時間が極めて短い且つ接触面積が小さい	コンベヤーベルト、ロールの被覆、加圧配管、シーリングポンプ、液体食品用パッキン、栓	要求項目なし		
特殊カテゴリー 食品の摂取に用いられるか、口に含むことが予想されるもの	玩具及び風船	40℃、 24時間	蒸留水	500 µg/cm ²
	乳首、おしゃぶり、乳頭保護具、歯がため、歯の保護具	40℃、 24時間	蒸留水	200 µg/cm ²

*1：油脂、脂肪性食品の擬似溶媒については今後検討予定、*2：その内、有機化合物量 500 µg/cm²

*3：その内、有機化合物量 200 µg/cm²、*4：その内、有機化合物量 100 µg/cm²

表4 Resolution ResAP (2004) 4における製品の分類と総移行量規格

カテゴリー	分類	規制値
カテゴリー1	ほ乳用乳首、ベビーフードに接触するゴム製品であって R_{total} が 0.001 以上のもの	60 mg/kg 以下
カテゴリー2	R_{total} が 0.001 以上の製品	60 mg/kg 以下
カテゴリー3	R_{total} が 0.001 未満の製品	要求なし

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

R_1 = 食品または飲料との接触面積 (cm^2) / 100。 (100 cm^2 を超える場合は $R_1 = 1$)

$R_2 = 0.05e^{0.023T}$ (T=接触温度, °C)。 (130°C を超える場合は $R_2 = 1$)

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

$\log R_4 = 6 - 2 \log N$ (N=食品または飲料との接触回数)。 (N<1000 の場合は $R_4 = 1$)

2002/72/EC(現行では Commission Regulation 10/2011 に改正) に準拠することとしており、この中では食品との接触時間が 5 分以内のものは試験時間を 5 分間としており、使用温度が低い製品についても 5°C 以下、5~20°C、20~40°C、40~70°C で使用するものは試験温度をそれぞれ 5、20、40、70°C に設定している。このようにこれらの国や地域では製品の使用実態に合わせた規格基準が定められている。

一方、中国と韓国では我が国と同様にほ乳用乳首を除きその使用条件等による試験条件や規格値の区別はない。

3. ゴム製品の国内での使用事例

ゴム製品はその特性からホース、ガスケット、パッキン、ダイヤフラム、手袋など特殊な用途に使用されることが多く、他の材質との代替が難しい場合も多い。さらにこれらの大部分は食品との接触時間が短く、使用温度も低い場合が多い。そこで、平成 20 年度の本研究におけるゴム製品の使用事例の調査結果から、特殊な用途における食品との接触時間及び使用温度を抽出してまとめた。

ホース、コンベヤベルト、ローラー、圧搾用ダイヤフラム、ガスケット、パッキン等は主に機械用部品であり、個々の食品との接触

時間は数秒~数分であった。また、手袋は上記の機械用部品とは異なり、食品との接触時間は用途により様々である。手袋の使用例とその作業時間及び温度を表 5 に示した。手袋は装着して作業する時間は数十分~数時間であるが、個々の食品に対する接触時間はほとんどの場合が数秒~数分である。そのため、これらのように食品との接触時間が短い製品では、表 1 で示した試験条件における溶出量は実際の食品への移行量に比べて過大評価となる可能性があった。

一方、使用温度については、ホース、コンベヤベルト、パッキン等の機械用部品ではその用途により使用温度がある程度限定されるが、耐熱性の良いシリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴムなどでは 100°C 以上で

表5 手袋の使用例と食品との作業時間

使用例	作業時間	使用温度
盛り付け	数秒	~60°C
加工食品の箱詰め	数秒	~60°C
餃子を包む	10~30 秒	室温~体温
鮮魚・肉のカット	数秒~数分	5°C~体温
ミンチをこねる	数分	5°C~体温
小麦生地作り	10 分程度	室温~体温

使用されるケースも存在した。手袋については、使用温度は用途によって様々であるが、手袋は手に装着して使用するため、高温での使用は火傷につながるため不可能である。このように食品との接触時間が短く、使用温度も低く限定される製品については、試験時間及び試験温度について別途検討を行う必要があると考えられた。

4. 食品との接触時間が短い製品における試験条件の検討

1) 溶出量に対する試験時間の影響

食品との接触時間が短い製品における食品との接触時間はおおむね数秒～数分であり、表1で示した試験条件の30分間よりもはるかに短い。そのため、表1の試験条件での溶出量は、実際の食品への移行量に比べてはるかに多くなると考えられ、この溶出量を用いて規格への適合判定を行うことは実態と乖離することになり適切とは言えない。そこで、平成21年度の本研究で使用したゴムシートと各種手袋を用い、試験時間による溶出量の変化を確認し、食品との接触時間が短い製品に最適な試験時間について検討した。

手袋以外にも、使用頻度が高い材質であるシリコンゴム及びニトリルゴムを選択し、使用温度は70～110℃と110℃を超える2区分で、最も溶出量が多いと考えられる油脂及び脂肪性食品に使用することを想定して試験を行った。試験時間は、試験温度の保持、試験操作及び結果の再現性を考慮して10分間とした。

試験はシリコンゴムでは95%エタノール、

ニトリルゴムではエタノール・イソオクタンを溶出溶媒とし、40及び60℃10分間で試験を行い蒸発残留物量を測定した。今回得られた蒸発残留物量と平成21年度に行った40及び60℃30分間での結果と比較した(表6)。

その結果、10分間での溶出量はいずれの試料及び試験温度においても30分間と比べて低く、シリコンゴムシート1の40℃を除き約半分であった。

表6 各種ゴムシートの蒸発残留物量に対する試験時間の影響

試料	試験温度	蒸発残留物量		10/30分 (%)
		10分	30分	
シリコン	40℃	24	30	80
ゴムシート1	60℃	46	75	61
シリコン	40℃	29	60	48
ゴムシート2	60℃	53	119	45
ニトリルゴム	40℃	25	50	50
シート1	60℃	56	130	43

蒸発残留物量の単位：μg/mL

10分及び30分：試験時間

溶出溶媒：95%エタノール(シリコンゴム)またはエタノール・イソオクタン(ニトリルゴム)

手袋については、天然ゴム製2検体とニトリルゴム製3検体を用いて検討した。使用温度は70℃以下とし、20%エタノールと4%酢酸は60℃、エタノール・イソオクタンは25℃とした。また、試験時間はシートと同様に30及び10分間とした。

30分間と10分間での蒸発残留物量を比較した結果、10分間での溶出量は30分間と比べて40～84%と低かった(表7)。

表7 各種手袋の蒸発残留物量に対する試験時間の影響

試料	溶出溶媒 (試験温度)	蒸発残留物量		10分/30分 (%)
		30分間	10分間	
天然ゴム (極薄手)	20%エタノール (60℃)	25	14	56
天然ゴム (極薄手)	20%エタノール (60℃)	32	25	78
ニトリルゴム (薄手)	20%エタノール (60℃)	24	20	83
	4%酢酸 (60℃)	25	21	84
ニトリルゴム (薄手)	20%エタノール (60℃)	13	10	77
	4%酢酸 (60℃)	25	10	40
ニトリルゴム (極薄手)	エタノール・イソオクタン (25℃)	68	38	56

蒸発残留物量の単位：μg/mL、10分及び30分：試験時間

2) 試験時間の検討

溶出量に対する試験時間の影響を調べたところ、試験時間10分間での溶出量は30分間の40～80%であり、接触時間が短ければ溶出量も低くなることが示された。食品との接触時間が短い製品では、接触時間はおおむね数秒～数分であり、30分間の試験時間では実際の食品への移行量に比べて明らかな過大評価となる。

そのため、試験時間は実際の食品との接触時間と同じとすることが最も適当である。しかし、試験時間があまり短いと、試料を入れたことによる溶出溶媒の温度低下や、試験開始や終了時刻のわずかな誤差が、試験結果に大きな影響を与え、再現性を低下させることになる。そこで、試験時間としては、すでにおもちゃの規格基準の着色料の試験に採り入れられており、試験温度をある程度保持可能であり安定した結果が得られる10分間が適当と考えられた。

3) 手袋の試験温度

手袋は外側の温度がそのまま手に伝わるため、高温で使用することはほとんどない。ヒトの皮膚は45℃以上で痛みを感じ、45℃の場合は1時間、70℃の場合は1秒で組織の破壊が始まり熱傷となる。

50℃の湯浴中に手袋を入れたときの内部の

温度変化を温度センサーにより測定した(図1)。その結果、PVC製以外の手袋はすべて20秒以内で湯浴温度である50℃まで上昇し、最も厚いPVC製の手袋でも1分間で50℃まで上昇した。

そのため、痛みを感じる温度である45℃以上で1分間を超える使用はできないと考えられた。一方で、低温で作業をしても、手に密着するためその表面温度は体温とほぼ同じ温度まで短時間で上昇する。

以上より、手袋の試験温度は、使用可能な温度及びヒトの体温から40℃が適当と考えられた。

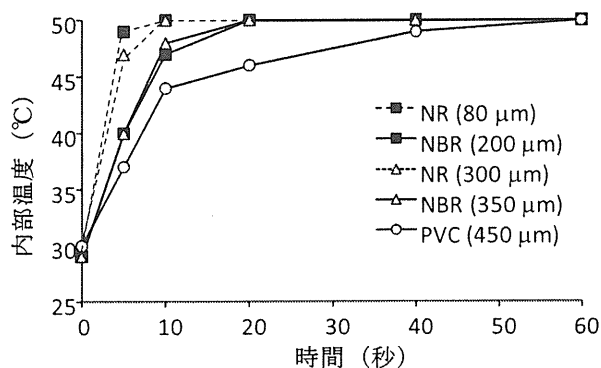


図1 手袋の内部温度変化

5. 市販手袋の溶出量調査

手袋は様々な種類の食品に使用されるが、現行規格では手袋は器具であることから、水のみを溶出溶媒として試験を行うことになっている。そのため、各種溶媒を用いた溶出試験はほとんどおこなわれてこなかった。また、今回提案している40℃ 10分間の蒸発残留

物量に関するデータもみられない。そこで、国内で流通する主なゴム手袋である天然ゴム及びニトリルゴム製手袋20検体について、今回の改正案にそった食品擬似溶媒を用い40℃ 10分間の蒸発残留物量を測定した。また、必要に応じてクロロホルム可溶物や金属の溶出量も測定した。

表8 手袋の20%エタノール及び4%酢酸による溶出量

試料	内面処理	溶出量 (µg/mL)				
		20%エタノール	4%酢酸			
		40℃ 10分	40℃ 10分			
		蒸発残留物	蒸発残留物	クロロホルム可溶物		
天然 ゴム	1	厚手	植毛	18	130	1.5
	2	極薄手		2	89	5.0
	3	中厚手	植毛	3	90	3.0
	4	中厚手	植毛	8	69	1.5
	5	極薄手		4	77	2.5
	6	極薄手		4	78	1.5
	7	極薄手	パウダー	11	513	2.0
	8	極薄手		2	47	1.5
	9	極薄手	パウダー	38	428	1.0
ニト リル ゴム	1	薄手		16	10	—
	2	中厚手	裏布	20	38	5.5
	3	薄手		3	6	—
	4	中厚手		4	6	—
	5	薄手		23	8	—
	6	中厚手		2	5	—
	7	中厚手	植毛	8	23	—
	8	極薄手	パウダー	5	36	1.0
	9	極薄手		4	32	1.0
	10	極薄手		16	56	3.5
	11	極薄手		9	8	—
	12	極薄手	パウダー	29	243	1.0
	13	極薄手		11	39	1.0
	14	極薄手		15	21	—

—：蒸発残留物量が比較的少量のため試験せず