報 文

食品用天然ゴム製品中の残存化学物質

(平成 12 年 12 月 25 日受理)

河村 葉子^{*†} 中島 明子^{*} 山田 隆^{*}

Residual Chemicals in Natural Rubber Products for Food Contact Use

Yoko KAWAMURA[†], Akiko NAKAJIMA and Takashi YAMADA(National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku,
Tokyo 158-8501, Japan; [†] Corresponding author)

The residues of additives and other chemicals were investigated by GC/MS in natural rubber products for food contact, which included nipples, packing, gloves and a net for ham. The packings and gloves contained 980~6,570 $\mu\text{g/g}$ of vulcanization accelerators, such as zinc dimethyldithiocarbamate, zinc diethyldithiocarbamate (EZ), zinc di-*n*-buthyldithiocarbamate (BZ) and 2-mercaptobenzothiazole. Some samples contained BHT, Irganox 1076 and Yoshinox 2246R as antioxidants; dibutyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate as plasticizers; and palmitic acid, stearic acid, palmitamide, stearamide and hydrocarbons as lubricants. Two unknown peaks were identified as stigmaterol and β -sitosterol, and others were estimated to be fucosterol, oryzanol and α -sitosterol. These sterols are widely distributed in plants, so their origin was presumed to be the rubber plants. The sterols were detected at a level of 340~2,940 $\mu\text{g/g}$ in all natural rubber samples. A migration test was carried out for some samples. No chemicals were released into water, 4% acetic acid or 20% ethanol at 60°C for 30 min, though BHT, Yoshinox 2246R, EZ, BZ and sterols were released into *n*-heptane at 25°C for 60 min.

(Received December 25, 2000)

Key words: 天然ゴム製品 natural rubber products; 乳首 nipple; パッキング packing; 手袋 glove; 加硫促進剤 vulcanization accelerator; ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛 zinc diethyldithiocarbamate (EZ); ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 zinc di-*n*-buthyldithiocarbamate (BZ); スティグマステロール stigmaterol; β -シトステロール β -sitosterol; 植物エストロゲン phytoestrogen

緒 言

天然ゴムは、古くから食品用の器具・容器などに使用されてきたが、1970年代以降合成ゴムの製造が盛んとなり、シリコンゴム、スチレンブタジエンゴムなどの合成ゴムが多く使用されるようになってきた。しかし、天然ゴムはその触感、伸び、強靱さなどから、現在も乳首、パッキング、手袋などに広く使用されている。

天然ゴムは、ゴムの木 (*Hevea brasiliensis*) の樹皮の内層の乳管組織中に存在する乳状液を、樹皮にタッピングを行うことにより流出させ、得られたラテックス液を乾燥固化して生ゴムとした後、そのまま、又は加硫剤及び加硫促進剤を加えて加硫し、更に目的に応じて酸化防止剤、補強剤、充てん剤などの配合剤を添加して製品が製造される。

そのため、天然ゴム製品には各種化学物質の残存が懸念されるが、天然ゴム製品に残存し、または溶出する化合物に関する報告は極めて少なく^{1)~4)}、その実態はほとんど明

らかにされていない。

そこで、プラスチック製品で確立した添加剤の一斉分析法⁵⁾を天然ゴム製品へ適用することを試み、残存する化学物質の検出同定及び定量を行うとともに、溶出傾向を調べたので報告する。

実験方法

1. 試 料

天然ゴム製乳首 3 検体、天然ゴム製パッキング 4 検体 (コーヒーマーカー用 1 検体、瓶替栓用 2 検体、飲料水用 1 検体)、天然ゴム製手袋 4 検体、ハム用ネット 1 検体の合計 12 検体

2. 試 薬

酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、界面活性剤など: 前報⁵⁾に同じ

2-Mercaptobenzothiazole (MBT), stigmaterol, β -sitosterol: 東京化成工業(株)製

Zinc dimethyldithiocarbamate (PZ), zinc diethyldithiocarbamate (EZ), zinc di-*n*-buthyldithiocarbamate

[†] 連絡先^{*} 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

(BZ): 和光純薬工業(株)製

シクロヘキサン, 2-プロパノール, アセトニトリル: 高速液体クロマトグラフ用, 片山化学工業(株)製

n-ヘキサン, エタノール, 無水硫酸ナトリウム: 残留農薬分析用, 片山化学工業(株)製及び和光純薬工業(株)製

n-ヘプタン: 試薬特級, 和光純薬工業(株)製

水: MILLI-Q SP (Millipore 社製) により製造した超純水

フィルター: サンプルアップ LCR13-LH, 孔径 0.5 μ m, 直径 13 mm, Millipore 社製

3. 装 置

ガスクロマトグラフ/質量分析計: ガスクロマトグラフ HP-6890 GC System, 質量分析計 HP-5973 Mass Selective Detector, データベース NIST 98 及び Willy Library 以上 Hewlett Packard 社製

恒温チャンバー: ST-120, タバイエスベック社製

4. GC/MS 測定条件

カラム: DB-1 (0.25 mm i.d.×5 m, 膜厚 0.1 μ m) J&W Scientific 社製の長さ 30 m のカラムを 5 m に切断したもの.

カラム温度: 50°C→20°C/min→300°C (10 min)

注入口温度: 250°C

キャリアーガス: He, 3.0 mL/min

注入量: 1 μ L, 注入法: スプリットレス (1 min)

インレット温度: 280°C, イオン化電圧: 70 eV

イオン加速電圧: 2.0 kV

測定モード: SCAN (*m/z* 40~550)

5. 材質試験

試料を細切し, その 0.5 g にシクロヘキサン-2-プロパノール (1:1) 混液 10 mL を加え, 37°C で一晚浸漬後ろ過した. この 5 mL を窒素気流下約 0.2 mL に濃縮し, 50°C のアセトニトリル約 4.5 mL を加えて十分にかくはんした. 室温に冷却後アセトニトリルを加えて 5 mL に定容し, その一部を孔径 0.5 μ m のフィルターでろ過して試験溶液とし, GC/MS により同定及び定量した.

6. 溶出試験

試料は縦 2 cm, 横 1.5 cm の試験片 (表面積約 6 cm²) とし重量を測定した. 試験片は, あらかじめ試験温度に保った溶出溶媒 6 mL に浸し, 水, 4% 酢酸及び 20% エタノールの場合は 60°C で 30 分間, *n*-ヘプタンの場合は 25°C で 60 分間溶出した.

水及び 20% エタノール溶出液は, *n*-ヘキサン 2 mL で抽出し, 更にこれを 2 回繰り返して *n*-ヘキサン層を合わせ, 無水硫酸ナトリウムで脱水した後, 0.5 mL に減圧濃縮し試験溶液とした. また, *n*-ヘプタン溶出液は 0.5 mL に濃縮して試験溶液とした. 試験溶液は GC/MS により定量した.

実験結果

1. 材質試験

天然ゴム製器具 12 検体について材質試験を行い, 検出された添加剤とそれらの含有量を Table 1, 主な試料の GC/MS トータルイオンクロマトグラムを Fig. 1 に示した.

Table 1. Content of Additives in Natural Rubber Products for Food Contact

Additive	Nipple			Packing				Glove				Net for ham
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4	
BHT	50	nd	nd	460	140	240	170	nd	nd	nd	nd	nd
Irganox 1076	nd	nd	nd	50	nd	nd	50	nd	nd	nd	nd	nd
Yoshinox 2246R	1,440	nd	nd	nd	510	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Yoshinox 425	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,870
DBP	nd	nd	140	80	nd	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DEHP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	290	nd	nd	nd	nd	nd
Palmitic acid	nd	860	nd	nd	880	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Stearic acid	440	1,520	640	nd	960	nd	nd	180	nd	nd	nd	nd
Palmitamide	50	80	nd	nd	nd	nd	nd	60	60	nd	nd	60
Stearamide	nd	200	nd	nd	nd	nd	nd	110	140	nd	nd	100
Erucamide	nd	nd	nd	70	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Hexacosane	nd	60	nd	nd	240	240	220	300	320	70	nd	60
MBT	nd	nd	nd	1,960	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PZ	nd	nd	nd	nd	980	2,460	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EZ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,010	nd	4,560	nd	nd
BZ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,910	6,570	2,340	2,490	nd

Unit: μ g/g, nd<50 μ g/g

BHT: 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol, Irganox 1076: octadecyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate, Yoshinox 425: 2,2'-methylenebis(4-ethyl-6-*tert*-butylphenol), DBP: di-*n*-butyl phthalate, DEHP: di-2-ethylhexyl phthalate, Palmitamid: hexadecanoic acid amide, Steamide: octadecanoic acid amide, Erucamide: *cis*-13-docosenic acid amide, MBT: 2-mercaptobenzothiazole, PZ: zinc dimethyldithiocarbamate, EZ: zinc diethyldithiocarbamate, BZ: zinc di-*n*-buthyldithiocarbamate

Fig. 1. Typical GC/MS/TIC of natural rubber products

Column: DB-1 (0.25 mm×5 m, 0.1 μm), injection temperature: 250°C, column temperature: 50°C–20°C/min–300°C (10 min), inlet temperature: 280°C, carrier gas: He (3.0 mL/min), injection mode: splitless (1 min), injection volume: 1 μL, SCAN mode: m/z 40~550

1) 天然ゴム製乳首

天然ゴム製乳首3検体のうち、酸化防止剤はNo. 1からYoshinox 2246Rが1,440 μg/gと高濃度に検出されたほか、同じ検体からBHTが50 μg/g検出された。また、可塑剤ではDBPが乳首No. 3から140 μg/g、滑剤ではパルミチン酸が1検体から860 μg/g、ステアリン酸が全検体から440~1,520 μg/g、パルミタミドが2検体から50及び80 μg/g、ステラミドが1検体から200 μg/g検出された。一方、加硫促進剤はいずれの試料からも検出されなかった。

2) 天然ゴム製パッキング

天然ゴム製パッキング4検体のうち、酸化防止剤はBHTが全検体から140~460 μg/g検出されたほか、Irganox 1076が2検体からいずれも50 μg/g、Yoshinox 2246Rが1検体から510 μg/g検出された。可塑剤では、DBPが2検体から80及び100 μg/g、DEHPが1検体から290 μg/g、滑剤ではNo. 2でパルミチン酸が880 μg/g、ステアリン酸が960 μg/g検出されたほか、1検体からエルカミドが70 μg/g検出された。なかでも最も残存量が多かったのは加硫促進剤で、MBTがNo. 1で1,960 μg/g、PZがNo. 2及びNo. 3で980及び2,460 μg/g検出された。

3) 天然ゴム製手袋

天然ゴム製手袋4検体において、最も残存量が多く、検出頻度が高かったのは加硫促進剤であった。BZが全検体から2,340~6,570 μg/g、EZが2検体から3,010及び4,560 μg/g検出された。また、滑剤はステアリン酸が1

検体から180 μg/g、ステラミドが2検体から110及び140 μg/g、パルミタミドがステラミドと同じ2検体から60 μg/gずつ検出された。一方、酸化防止剤及び可塑剤はいずれの試料からも検出されなかった。そのほか、加硫促進剤のマスマスペクトルと類似したスペクトルを持つ多数のピークが存在したが、化合物は同定できなかった。

4) ハム用ネット

ハム用ネット1検体は、天然ゴムを木綿で覆ってネット状にしたものであり、木綿部分を含んだまま試料とした。この試料からは、酸化防止剤のYoshinox 425が2,870 μg/gと大量に検出されたほか、滑剤のパルミタミド及びステラミドがそれぞれ60及び100 μg/g検出された。一方、可塑剤や加硫促進剤は検出されなかった。

2. 植物ステロイド類の検出

天然ゴム製品12検体すべてから、保持時間9~11分にお互いに類似したマスマスペクトルを持つピーク群が検出された。これらのピークのマスマスペクトルをデータベースにより検索したところ、NIST 98 ライブラリーの stigmasterol, β-sitosterol などと極めて良く一致する化合物群であることが判明した。

入手した標準品のマスマスペクトル及び保持時間から、保持時間9.50分のピークは(3β,22E)-stigmasterol (Fig. 2)、保持時間9.67分のピークは(3β)-stigmasterol (β-sitosterol) (Fig. 3)であることが確認された。そこで、標準品を用いて定量を行ったところ、含有量はstigmasterolが40~410 μg/g、β-sitosterolが210~1,450 μg/gであり、両者とも全製品

Fig. 2. Mass spectrum and structure of stigmasterol

Fig. 3. Mass spectrum and structure of β -sitosterol

Fig. 4. Mass spectrum and structure of fucosterol from NIST 98 library

から検出された。

一方、保持時間 9.71 分のピークは、NIST 98 ライブラリーの fucosterol と極めてよく一致したマススペクトルを示しており、このピークは 3β -stigmasta-5,24(28)-dien-3-ol (fucosterol) と推定された (Fig. 4)。同様に 10.01 分のピークは 3β -24-methylene-9, 19-cyclolano-
stan-3-ol (oryzanol), 10.06 分のピークは $(3\beta, 4\alpha, 5\alpha, 24Z)$ -4-methylstigmasta-7,24 (28)-dien-3-ol (α -sitosterol) と推定された。また、保持時間 9~11 分に出現する上記ステロール類と類似したマスフラグメントを持つその他のピークもステロール類であると推定された。

Stigmasterol 及び β -sitosterol 以外の標準品が入手できなかったステロール類については、イオン化効率がほぼ同程度であると仮定して、 β -sitosterol を基準とし、トータルイオンクロマトグラムのピーク面積より含有量を概算した。その結果、fucosterol は全検体から 90~800 $\mu\text{g/g}$, oryzanol は乳首 3 検体から 50~130 $\mu\text{g/g}$, α -sitosterol は 1 検体から 120 $\mu\text{g/g}$ 程度検出された。また、以上のステロール類を合計した総ステロール量はおお

むね 340~2,940 $\mu\text{g/g}$ 程度であった (Table 2)。

3. 溶出試験

天然ゴム製乳首 No. 1 及び No. 3, パッキング No. 1 及び No. 2, 手袋 No. 1 及び No. 2 について試験片を作成し、水、4% 酢酸及び 20% エタノール 60°C30 分間、*n*-ヘプタン 25°C60 分間で溶出試験を行い、その結果を Table 3 に示した。

乳首においては、水、4% 酢酸及び 20% エタノールではいずれの化合物の溶出も見られなかったが、*n*-ヘプタンでは、No. 1 から酸化防止剤の Yoshinox 2246R が 40 $\mu\text{g/cm}^2$ 溶出した。

パッキングにおいても、水、4% 酢酸及び 20% エタノールではいずれの化合物の溶出もみられなかったが、*n*-ヘプタンでは No. 1 から酸化防止剤の BHT が 46 $\mu\text{g/cm}^2$, ステロール類が 19 $\mu\text{g/cm}^2$, No. 2 からは酸化防止剤の BHT が 16 $\mu\text{g/cm}^2$, Yoshinox 2246R が 29 $\mu\text{g/cm}^2$, ステロール類が 23 $\mu\text{g/cm}^2$ 検出された。しかし、加硫促進剤の MBT 及び PZ は材質中に 980~2,460 $\mu\text{g/g}$ 存在していたが、溶出は認められなかった。

手袋においても、水、4% 酢酸及び 20% エタノールではいずれの化合物の溶出もみられなかったが、*n*-ヘプタンでは No. 1 から加硫促進剤の EZ が 70 $\mu\text{g/cm}^2$, BZ が 87 $\mu\text{g/cm}^2$, No. 2 からは BZ が 71 $\mu\text{g/cm}^2$, ステロール類が 10 $\mu\text{g/cm}^2$ の溶出がみられた。

以上のように、水、4% 酢酸及び 20% エタノールによる溶出試験ではいずれの化合物の溶出もみられなかったが、*n*-ヘプタンでは酸化防止剤の BHT, Yoshinox 2246R, 加硫促進剤の EZ, BZ, 更にステロール類の溶出がみられ、これらの化合物の油脂及び脂肪性食品への移行が懸念された。

なお、滑剤のパルミチン酸、ステアリン酸、パルミタミド、ステラミド、エルカミドは、材質中に 60~1,520 $\mu\text{g/g}$ 存在していたが、溶出は認められなかった。

考 察

天然ゴム製品中の添加剤のうち、最も残存量が高かったのは加硫促進剤であった。PZ, EZ, BZ などのジチオカルバート系加硫促進剤は、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどの第二級アミンを生成するが、これは発ガン物質であるニトロソアミンの前駆物質である。1980 年頃ゴム製乳首などから加硫促進剤に由来する第二級アミンやニトロソアミンが溶出することが問題となった¹⁾。今回の材質試験では、乳首やハム用ネットからは検出されなかったが、パッキングは 2 検体から PZ, 手袋は全検体から BZ, 2 検体から EZ が検出され、含有量は 980~6,570 $\mu\text{g/g}$ に達した。第二級アミン及びニトロソアミンの測定は行われなかったが、これらは水に溶出しやすいことから、食品への移行が懸念される。

一方、今回、同定又は推定された stigmasterol, β -sitosterol などのステロール類は、いずれもステロイド骨

Table 2. Content of Sterols in Natural Rubber Products for Food Contact

Chemical	Nipple			Packing				Glove				Net for ham
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4	
Stigmasterol	260	400	110	80	90	170	40	400	410	150	200	70
β -Sitosterol	1,110	1,440	430	290	380	670	210	1,450	1,220	660	1,100	610
Fucosterol*	540	800	120	110	130	240	90	750	580	310	380	280
Oryzanol*	120	130	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
α -Sitosterol*	nd	120	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Others*	nd	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	100	nd	210	nd
Total sterol	2,030	2,940	710	480	600	1,080	340	2,600	2,310	1,120	1,890	960

Unit: $\mu\text{g/g}$, nd < 40 $\mu\text{g/g}$ Stigmasterol: (3 β ,22E)-stigmaster-5,22-dien-3-ol, β -Sitosterol: (3 β)-stigmaster-5-en-3-ol, Fucosterol: 3 β -stigmaster-5,24(28)-dien-3-ol, Oryzanol: 3 β -24-methylene-9,19-cyclolanostan-3-ol, α -Sitosterol: (3 β ,4 α ,5 α ,24Z)-4-methylstigmaster-7,24(28)-dien-3-ol*: Contents were calculated as β -sitosterol.**Table 3.** Migration of Chemicals from Natural Rubber Products for Food Contact

Sample	Solvent	Condition	Migration level ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)							Total sterols
			BHT	2246R	DBP	DEHP	PZ	EZ	BZ	
Nipple 1	Water	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4%Acetic acid	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -Heptane	25°C 60 min	nd	40	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nipple 3	Water	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4%Acetic acid	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -Heptane	25°C 60 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Packing 1	Water	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4%Acetic acid	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -Heptane	25°C 60 min	46	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19
Packing 2	Water	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4%Acetic acid	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -Heptane	25°C 60 min	16	29	nd	nd	nd	nd	nd	23
Gloves 1	Water	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4%Acetic acid	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -Heptane	25°C 60 min	nd	nd	nd	nd	nd	70	87	nd
Gloves 2	Water	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4%Acetic acid	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20%EtOH	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>n</i> -Heptane	25°C 60 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	71	10

nd < 5 $\mu\text{g/cm}^2$ 2246R: Yoshinox 2246R, PZ: zinc dimethyldithiocarbamate, EZ: zinc diethyldithiocarbamate, BZ: zinc di-*n*-buthyldithiocarbamate

格とその3位に水酸基を持つ植物ステロイドであり、植物中に広く分布する。Nielsen ら⁶⁾ は stigmasterol, β -sitosterol が *Hevea brasiliensis* の乳液中に存在することを、Kovacheva ら⁷⁾ は実験室で使用していたスポイドキャップなどの天然ゴム製品にこれらの化合物が存在することを報告している。このことから、今回食品用ゴム製品から検出されたステロール類は、ゴムの木乳液中に存在している天然成分であり、精製等の段階で除去されずに製品

中に残存したものと結論された。

今回検出された天然ゴム製品中のステロール類の主成分は β -sitosterol であり、次いで fucosterol, stigmasterol であった。含有量は製品により最高で8倍程度の差があったが、原料としたゴムの木の品種又は精製加工方法の差異によるものと推察された。

β -sitosterol や stigmasterol は、ヒト乳ガン細胞 MCF-7 の増殖作用⁸⁾ や未成熟雌ラットの子宮を肥大させる⁹⁾ な

どのエストロゲン様作用が報告され、植物エストロゲンとして内分泌かく乱作用が疑われている。しかし、これらの化合物は植物油やマーガリンなどの食品にもかなり含まれていることから、天然ゴム製品中の残存が特に問題になるとは思われない。しかし、これらの化合物の安全性に関する研究動向を見極める必要があろう。

一方、ゴムの材質判別には、赤外吸収スペクトル及び熱分解クロマトグラムが使用されるが、天然ゴム及び合成イソプレンゴムの主成分がいずれもポリイソプレンであるため、両者の識別は困難であった。しかし、今回見いだされたステロール類は植物由来で天然ゴムに固有と考えられ、合成イソプレンゴム製品について分析を試みたところ全く検出されなかった。以上のことから、天然ゴムと合成イソプレンゴムの材質判別において、ステロール類が重要な指標になることが示された。

結 論

天然ゴム製品中の残存化学物質を検索したところ、添加剤では、加硫促進剤の MBT, PZ, EZ 及び BZ, 酸化防止剤の BHT, Irganox 1076, Yoshinox 2246R, 可塑剤の DBP, DEHP, 滑剤のバルミチン酸, ステアリン酸, ステアミド, 脂肪族炭化水素などが検出された。また、すべての製品から植物ステロイドの stigmasterol, β -sitosterol などが検出された。これらの化合物は、水、4% 酢酸及び 20% エタノールでは溶出が認められなかったが、*n*-ヘプタンでは加硫促進剤、酸化防止剤、ステロール類の溶出がみられた。

天然ゴム製品から溶出が認められた EZ, BZ などのジチオカルバメート系加硫促進剤は、発ガン物質の前駆物質である第二級アミンを生成することが知られており、また、stigmasterol, β -sitosterol などのステロール類は内分泌かく乱作用が疑われている。今後とも天然ゴム製品の安全性について注意を払っていく必要があろう。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料の一部をご供与いただいた前大阪市立環境科学研究所馬場二夫博士、並びに東京都立衛生研究所金子令子主任研究員に深謝いたします。

文 献

- 1) Kusumoto, K., Baba, T., Saito, M., Akehashi, H., Phthalic acid esters in extracts of rubber articles used in contact with foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **20**, 391-395 (1979).
- 2) Baba, T., Kusumoto, K., Mizutani, Y., Extractives obtained from rubber articles used in contact with foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **20**, 396-401 (1979).
- 3) Baba, T., Saito, M., Fukui, Y., Taniguchi, S., Owada, K., Mizutani, Y., Dimethylamine in extracts of rubber articles used in contact with foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **21**, 32-36 (1980).
- 4) Fukui, Y., Baba, T., Saito, M., Omiya, S., Taniguchi, S., Contents of dibutylhydroxytoluene in rubber nipple and its migration into milk. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **21**, 37-42 (1980).
- 5) Kawamura, Y., Tagai, C., Maehara, T., Yamada, T., Simultaneous determination method of additives in polyvinyl chloride. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **40**, 189-197 (1999).
- 6) Nielsen, P. E., Nishimura, H., Otovos, J. W., Calvin, M., Plant crops as a source of fuel and hydrocarbon-like materials. *Science*, **198**, 942-944 (1977).
- 7) Banner, C. D., Sources of plant sterol contaminants encountered in low level steroid analysis. *J. Chromatogr.*, **572**, 307-311 (1991).
- 8) Mellanen, P., Petanen, T., Lehtimakela, J., Makela, S., Bylund, G., Holmbom, B., Mannila, E., Oikari, A., Santti, R., Wood-derived estrogens: studies *in vitro* with breast cancer cell lines and *in vivo* in trout. *Appl. Pharmacol.*, **136**, 381-388 (1996).
- 9) Baker, V. A., Hepburn, P. A., Kennedy, S. J., Jones, P. A., Lea, L. J., Sumpter, J. P., Ashby, J., Safety evaluation of phytosterol esters Part 1. Assessment of oestrogenicity using a combination of *in vivo* and *in vitro* assays. *Food Chem. Toxicol.*, **37**, 12-22 (1999).