ノート

使い捨て手袋における溶出物及び残存アクリロニトリルの分析

(平成 13 年 4 月 18 日受理)

和久井千世子* 河村 葉子*,† 米谷 民雄*

Migrants from Disposable Gloves and Residual Acrylonitrile

Chiseko WAKUI, Yoko KAWAMURA*,† and Tamio MAITANI

(National Institute of Health Science: 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; † Corresponding author)

Disposable gloves made from polyvinyl chloride with and without di(2-ethylhexyl) phthalate (PVC-DEHP, PVC-NP), polyethylene (PE), natural rubber (NR) and nitrile-butadiene rubber (NBR) were investigated with respect to evaporation residue, migrated metals, migrants and residual acrylonitrile. The evaporation residue found in *n*-heptane was 870~1,300 ppm from PVC-DEHP and PVC-NP, which was due to the plasticizers. Most of the PE gloves had low evaporation residue levels and migrants, except for the glove designated as antibacterial, which released copper and zinc into 4% acetic acid. For the NR and NBR gloves, the evaporation residue found in 4% acetic acid was 29~180 ppm. They also released over 10 ppm of calcium and 6 ppm of zinc into 4% acetic acid, and 1.68~8.37 ppm of zinc di-ethyldithiocarbamate and zinc di-*n*-butyldithiocarbamate used as vulcanization accelerators into *n*-heptane. The acrylonitrile content was 0.40~0.94 ppm in NBR gloves.

(Received April 18, 2001)

Key words: 使い捨て手袋 disposable glove; ポリ塩化ビニル polyvinyl chloride; ポリエチレン polyethylene; 天然ゴム natural rubber; ニトリルゴム nitrile-butadiene rubber; 溶出試験 migration test; 蒸発残留物 evaporation residue; 金属 metal; フタル酸エステル phthalate; アクリロニトリル acrylonitrile

緒言

前報においてポリ塩化ビニル製手袋に高濃度のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP) などが残存しており¹⁾, *n*-ヘプタンやナタネ油で極めて大量に溶出することを報告した²⁾。一方、津村らはいわゆるコンビニ弁当や病院食などに DEHP の高濃度の汚染が見られ^{3), 4)}, それらが調理や配膳などに使用されたポリ塩化ビニル製使い捨て手袋に由来することを明らかにした⁵⁾。2000 年 6 月 14 日, 厚生省食品化学課(現食品保健部基準課)は DEHP を含有するポリ塩化ビニル製手袋を食品用途に使用しないよう通知した⁶⁾。そのため, DEHP 含有ポリ塩化ビニル製手袋の使用は激減したが, それに代わって各種素材の使い捨て手袋が食品用途に使用されるようになった。それらのうち, ポリエチレン及び天然ゴム製手袋は, 既に食品用途に使用されてきたものであるが, フタル酸エステルを含有しないポリ塩化ビニル製手袋及びニトリルゴム製手袋は, これまで食品用途にほとんど使用実績がない。そこで, これら使い捨て

手袋の安全性について検討するため, 蒸発残留物, 金属などの溶出量, 溶出した化学物質, 材質中のアクリロニトリル量の測定を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

ポリ塩化ビニル製手袋は, DEHP 含有手袋(PVC-DEHP) 1 検体, 非フタル酸系可塑剤を使用と表示のある手袋(PVC-NP) 3 検体, ポリエチレン製手袋(PE) 3 検体, ただし No. 3 は「抗菌効果付加」と表示があるもの, 天然ゴム製手袋(NR) 2 検体, ニトリルゴム手袋(NBR) 7 検体, 以上の合計 16 検体を調査対象とした。このうち, PVC-DEHP, PVC-NP No. 1, NR No. 1, NBR No. 5 及び No. 6 は手袋表面にパウダー付着と表示されていた。

2. 試薬

添加剤等標準品: 既報^{1), 7)}で用いた酸化防止剤 21 種類, 紫外線吸収剤 9 種類, 滑剤 22 種類, 可塑剤 34 種類, 加硫促進剤 3 種類, その他 5 種類の合計 94 種類。

金属等標準液: 金属等 42 種類の原子吸光分析用 1,000 ppm 標準液(和光純薬工業(株)製)を適宜混合し, 0.1

† 連絡先

* 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上野賀 1-18-1

mol/L 硝酸で希釈して 10 ppm (カリウム及び炭素は 100 ppm) とした。また、リン及び硫黄はイオンクロマトグラフ用リン酸イオン標準液及び硫酸イオン標準液 (和光純薬工業(株)製) を用いた。

アクリロニトリル: 東京化成工業(株)製

テトラヒドロフラン: HPLC 用, 和光純薬工業(株)製

n-ヘプタン: 特級, 片山化学工業(株)製

硝酸: 有害金属測定用, 片山化学工業(株)製

酢酸: 精密分析用, 片山化学工業(株)製

水: MILLI-Q SP (Millipore 社製) により精製した超純水。

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

3. 誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) 測定条件

装置: ICAP-61 Thermo-Jarrell Ash 社製, 高周波出力: 1.1 kW, 反射波: 5 kW 未満, プラズマ観測高: コイル上 16 mm。

波長: 銀 (Ag) 328.1 nm, アルミニウム (Al) 308.2 nm, ヒ素 (As) 193.7 nm, 金 (Au) 242.8 nm, ホウ素 (B) 249.7 nm, バリウム (Ba) 493.4 nm, ベリリウム (Be) 313.0 nm, ビスマス (Bi) 223.1 nm, カルシウム (Ca) 317.9 nm, カドミウム (Cd) 228.8 nm, コバルト (Co) 228.6 nm, クロム (Cr) 267.7 nm, 銅 (Cu) 324.8 nm, ユロピウム (Eu) 382.0 nm, 鉄 (Fe) 259.9 nm, ガリウム (Ga) 294.4 nm, ゲルマニウム (Ge) 209.4 nm, ガドリニウム (Gd) 301.0 nm, ヨウ素 (I) 183.0 nm, インジウム (In) 230.6 nm, カリウム (K) 766.5 nm, ランタン (La) 398.9 nm, リチウム (Li) 670.8 nm, マグネシウム (Mg) 279.1 nm, マンガン (Mn) 257.6 nm, モリブデン (Mo) 202.0 nm, ナトリウム (Na) 589.0 nm, ニッケル (Ni) 231.6 nm, リン (P) 178.3 nm, 鉛 (Pb) 220.4 nm, パラジウム (Pd) 340.5 nm, 白金 (Pt) 203.6 nm, 硫黄 (S) 182.0 nm, アンチモン (Sb) 206.8 nm, セレン (Se) 196.0 nm, ケイ素 (Si) 288.2 nm, スズ (Sn) 190.0 nm, ストロチウム (Sr) 421.6 nm, テルル (Te) 214.3 nm, チタン (Ti) 334.9 nm, バナジウム (V) 292.4 nm, タングステン (W) 207.9 nm, イットリウム (Y) 371.0 nm, 亜鉛 (Zn) 213.9 nm。

4. GC/MS 測定条件

(1) 溶出物

装置: ガスクロマトグラフ HP-6890, 質量分析計 HP-5973, コンピューター Kayak XA 以上 Hewlett Packard 社製

カラム: キャピラリーカラム DB-1 (内径 0.25 mm, 長さ 5 m, 膜厚 0.1 μ m), J & W Scientific 社製の 30 m 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, インレット温度: 280°C

キャリアーガス: He, 3 mL/min (1 psi 定圧)

注入量: 1 μ L, 注入モード: スプリットレス, サンプ

リング時間: 1 min

イオン化電圧: 70 eV, イオン加速電圧: 1.8 kV

測定モード: SCAN, スキャンレンジ: m/z 40~700

(2) アクリロニトリル

装置: ガスクロマトグラフ HP-6890, 質量分析計 HP-5973N, コンピューター Vectra VL 以上 Hewlett Packard 社製

カラム: キャピラリーカラム DB-WAX (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m), J & W Scientific 社製
カラム温度: 50°C–10°C/min–200°C–20°C/min–250°C
キャリアーガス: He, 1 mL/min

測定モード: SIM, 定量用イオン: m/z 53, 確認用イオン: m/z 50, 51, 52 上記以外は (1) に同じ

5. 溶出試験

(1) 試験条件: 試料から試験片 (7.5 cm $\times$ 7.5 cm, 一部の試料は 5 cm $\times$ 5 cm) を作成し, 食品衛生法に従い, その表面積 1 cm² 当たり 2 mL の水, 20% エタノール, 4% 酢酸で 60°C 30 分間, *n*-ヘプタンで 25°C 60 分間溶出させ溶出液を得た。試料は洗浄せずに試験に供したが, 蒸発残留物の測定では, 水で洗浄後の試料についても試験を行った。

(2) 蒸発残留物の測定: 溶出液 200 mL (一部の試料では 95 mL) を重量既知の蒸発皿に採り, ホットプレート上で濃縮乾固した後, 105°C 2 時間加熱し, デシケーター中で放冷後ひょう量した。蒸発皿の重量及び空白試験値を差し引いて蒸発残留物量を求めた。ただし, *n*-ヘプタン溶出液はロータリーエバポレーターで約 5 mL に濃縮後, 蒸発皿に移した。

(3) 金属等の測定: (2) で得られた 4% 酢酸溶出液の蒸発残さに 0.1 mol/L 硝酸を加えて溶解後, 10 mL に定容した。その一部をろ過後, 10 倍に希釈し ICP により各種金属等の濃度を測定した。

(4) 溶出物の同定・定量: *n*-ヘプタン溶出液の一部をメンブランフィルターでろ過し, 適宜希釈又は濃縮を行い, GC/MS により同定・定量した。

6. アクリロニトリル材質試験

細切した試料 0.5 g にテトラヒドロフラン (塩化ビニル製品では *n*-ヘプタン) 10 mL を加え, 密栓して冷蔵庫で 5 時間時々振とうしながら静置後, フィルターでろ過して得られた試験溶液を GC/MS で定量した。

実験結果

1. 蒸発残留物

食品衛生法では, 試料を水洗いしてから溶出試験を行うと規定しているが, 使い捨て手袋は実際には洗浄することなく使用される。そこで未洗浄及び洗浄済み試料を用いて蒸発残留物量を測定した (Table 1)。

PVC-DEHP の蒸発残留物は, 未洗浄試料の水, 20% エタノール及び 4% 酢酸溶出において 20~28 ppm とやや高い値を示したが, 洗浄後には 1/3 以下になった。一

Table 1. Evaporation Residue from Disposable Gloves

Sample	No.	Non-washed				Washed			
		Water	20%EtOH	4%AA	<i>n</i> -Heptane	Water	20%EtOH	4%AA	<i>n</i> -Heptane
PVC-DEHP	1*	20	26	28	890	7	6	6	1,300
PVC-NP	1*	8	4	9	870	1	3	6	1,300
	2	5	5	7	990	4	1	6	1,200
	3	5	4	7	1,300	3	4	6	1,100
PE	1	2	nd	nd	7	2	2	2	3
	2	3	nd	1	8	1	nd	nd	8
	3	nd	1	nd	6	nd	1	nd	3
NR	1*	63	47	180	110	18	17	104	100
	2	11	8	29	58	12	8	41	61
NBR	1	5	6	8	5	nd	2	3	3
	2	5	10	64	9	5	5	58	7
	3	13	25	15	20	2	13	nd	3
	4	6	9	6	13	6	6	3	4
	5*	22	18	140	13	5	7	91	18
	6*	45	56	97	11	9	14	60	15
	7	15	16	25	7	9	3	11	nd

Unit: ppm, nd < 1 ppm, AA: Acetic acid, *: Glove with powder

Table 2. Migration of Metals from Disposable Gloves to 4% Acetic Acid

Sample	No.	Al	Ca	Cd	Cu	Mg	Pb	S	Si	Zn
PVC-DEHP		0.19	0.23	nd	nd	nd	nd	0.27	nd	0.13
PVC-NP	1	nd	0.17	nd	nd	nd	nd	0.80	nd	0.18
	2	0.12	0.17	nd	nd	nd	nd	0.56	nd	0.26
	3	0.11	0.20	nd	nd	nd	nd	0.59	nd	0.36
PE	1	0.21	0.16	nd	nd	nd	nd	nd	0.24	nd
	2	0.36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.29	nd
	3	nd	0.14	nd	2.29	nd	nd	nd	0.31	0.91
NR	1	nd	23.9	nd	1.26	0.76	nd	0.83	0.28	6.35
	2	0.18	4.46	nd	0.18	nd	nd	0.58	nd	1.80
NBR	1	nd	1.19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.92
	2	0.28	15.3	nd	nd	1.56	nd	3.08	nd	13.3
	3	nd	1.00	nd	2.27	nd	nd	1.53	0.39	1.13
	4	0.18	0.50	nd	2.25	nd	nd	nd	0.76	1.06
	5	0.19	12.3	nd	nd	nd	nd	2.16	1.07	11.5
	6	nd	14.1	nd	nd	nd	nd	2.14	1.28	11.5
	7	0.55	7.68	nd	nd	nd	nd	1.34	1.55	0.73

Unit: ppm, nd < 0.10 ppm

方, *n*-ヘプタン溶出では, 未洗浄試料で 890 ppm と極めて高い蒸発残留物量を示したが, 洗浄済みでは 1,300 ppm と更に高い値を示した。

PVC-NP では, 未洗浄, 洗浄済み試料ともに水系溶媒での蒸発残留物はすべて 10 ppm 以下であった。*n*-ヘプタン溶出では, PVC-DEHP と同様に 870~1,300 ppm と極めて高い蒸発残留物量を示し, 洗浄後も 1,100~1,300 ppm と同程度か更に高い値であった。

PE では, 未洗浄, 洗浄済み試料ともに水系溶媒では nd~3 ppm と低く, *n*-ヘプタンでは 3~8 ppm と水系溶媒よりやや高いが, 他の材質と比較して低い値を示した。

NR では, No. 1 の未洗浄においてすべての溶媒で 47~180 ppm と高い蒸発残留物量を示した。洗浄後では, 水及び 20% エタノールでは低下したが, 4% 酢酸及び *n*-ヘプタンではなお 104 ppm 及び 100 ppm と高かった。一

方, No. 2 は No. 1 よりも低い, 4% 酢酸では 29 及び 41 ppm, *n*-ヘプタンでは 58 及び 61 ppm と未洗浄, 洗浄済みともにやや高い値を示した。

NBR では, No. 1 はすべての条件で 10 ppm 以下であり, 最も低い蒸発残留物量を示した。No. 2 は水, 20% エタノール及び *n*-ヘプタンでは 10 ppm 以下と低かったが, 4% 酢酸のみ 64 及び 58 ppm と, 未洗浄, 洗浄済みともにやや高い値を示した。No. 3, 4 及び 7 ではいずれも 25 ppm 以下であった。一方, パウダー付きの No. 5 及び 6 では, 未洗浄では 11~140 ppm と全体に高い値を示した。洗浄後水及び 20% エタノールでは 1/5~1/2 に減少したが, 4% 酢酸では 91 及び 60 ppm と高い値を示した。

2. 金属等の溶出

各種手袋からの金属等の溶出は, 未洗浄試料の 4% 酢

Table 3. Chemicals Migrated from Disposable Gloves to *n*-Heptane

Sample	No.	Plasticizer				Lubricant			Antioxidant			VA		Phytosterol	
		DEHP	DINP	DEHA	DINA	SAI	OAm	EAm	BHT	168	1076	EZ	BZ	Stigma	Sito
PVC-DEHP		960	360	240	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PVC-NP	1	nd	nd	nd	1,540	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2	nd	nd	3.51	nd	3.92	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	3	nd	nd	3.46	nd	3.75	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PE	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.10	nd	nd	0.34	nd	nd	nd	nd
	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.21	nd	0.29	0.45	nd	nd	nd	nd
	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.16	nd	0.18	0.48	nd	nd	nd	nd
NR	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8.03	1.98	9.11
	2	nd	nd	nd	nd	nd	0.26	nd	0.12	nd	nd	nd	nd	2.01	15.4
NBR	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.03	nd	nd
	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.20	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.85	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6.77	4.20	nd	nd
	6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.06	nd	nd
	7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.68	nd	nd

Unit: ppm, VA: Vulcanization accelerator

nd < 1.00 ppm: DEHP (di-2-ethylhexyl phthalate), DINP (diisononyl phthalate), DEHA (di-2-ethylhexyl adipate), DINA (di-isononyl adipate)

nd < 0.10 ppm: SAI (stearyl alcohol), OAm (oleamide), EAm (erucamide), BHT (butyl hydroxy toluene), 168 (Irgafos 168), 1076 (Irganox 1076), EZ (zinc di-ethyldithiocarbamate), BZ (zinc di-*n*-butyldithiocarbamate), Stigma (stigmaterol), Sito (β -sitosterol)

酸溶出液の蒸発残さを用いて測定した。Table 2 に主な 9 種の元素の溶出量を示した。なお、分析を行ったすべての試料において鉛、カドミウム及び記載されていない 35 種類の元素はいずれも 0.10 ppm 以下であった。

PVC-DEHP 及び PVC-NP では、全検体でカルシウム、硫黄及び亜鉛が、3 検体からアルミニウムが検出されたが、溶出量はいずれも 0.8 ppm 以下と低かった。

PE では、全検体でケイ素が、No. 1 及び 2 でアルミニウムが、No. 1 及び 3 でカルシウムが検出されたが、いずれも 0.36 ppm 以下と低かった。そのほかに、No. 3 では銅と亜鉛が 2.29 及び 0.91 ppm 溶出した。

NR では No. 1 でカルシウムが 23.9 ppm と高い値を示し、亜鉛が 6.35 ppm、銅が 1.26 ppm であった。その他、マグネシウム、硫黄及びケイ素の溶出も見られた。一方、No. 2 では、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、銅及び硫黄の溶出が見られたが、No. 1 よりも溶出量はかなり少なかった。

NBR では、全検体からカルシウム及び亜鉛、5 検体から硫黄及びケイ素が検出された。No. 2, 5 及び 6 でカルシウムが 12.3~15.3 ppm、亜鉛が 11.5~13.3 ppm、硫黄が 2.14~3.08 ppm と高い値を示した。その他、No. 3 及び 4 で銅、No. 2 でマグネシウムが検出された。

3. 溶出物の同定、定量

n-ヘプタン溶出液中の化学物質を GC/MS で検索同定し、更に定量を行った。同定された化学物質及び定量値を Table 3 に示した。

PVC-DEHP では、可塑剤の DEHP、フタル酸ジイソノニル (DINP) 及びアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHA)

Fig. 1. Typical GC/MS/total ion chromatograms of migrants from PVC-NP gloves to *n*-heptane
DINA: diisononyl adipate; SAI: stearyl alcohol;
DEHA: di-2-ethylhexyl adipate

がそれぞれ 960, 360 及び 240 ppm 検出された。

PVC-NP の No. 1 ではアジピン酸ジイソノニル (DINA) が 1,540 ppm と極めて大量に溶出していた (Fig. 1, No. 1)。

PVC-NP の No. 2 及び 3 からはメインピークとしていずれも多数のピークを持つ未同定化合物群が検出され、その溶出量は極めて大量であることが示された (Fig. 1, No. 2)。その他、DEHA が 3.51 及び 3.46 ppm、滑剤のステ

Fig. 2. Typical GC/MS/total ion chromatogram of migrants from PE glove to *n*-heptane

Fig. 3. GC/MS/total ion chromatograms of migrants from NR gloves to *n*-heptane
BHT: butyl hydroxy toluene; a: stigmasterol; b: β -sitosterol; BZ: zinc di-*n*-butyldithiocarbamate

アリルアルコールが 3.92 及び 3.75 ppm 検出された。

PE では、3 検体とも類似しており、滑剤のエルカミド、酸化防止剤の Irgafos 168 及び Irganox 1076 がそれぞれ 0.10~0.21 ppm, 0.18 及び 0.29 ppm, 0.34~0.48 ppm 検出された (Fig. 2)。

NR では、植物ステロールであるスティグマステロールがそれぞれ 1.98 及び 2.01 ppm, β -シトステロールが 9.11 及び 15.4 ppm であった。また、No. 1 で加硫促進剤の BZ が 8.03 ppm と脂肪族炭化水素群が、No. 2 で滑剤のオレアミドが 0.26 ppm と酸化防止剤の BHT が 0.12 ppm 検出された (Fig. 3)。

NBR では、加硫促進剤の BZ が No. 2, 5, 6 及び 7 から 1.68~4.20 ppm, EZ が No. 5 から 6.77 ppm 検出された。その他、BHT が No. 3 及び 4 から 0.20 及び 0.85 ppm 検出された (Fig. 4)。

4. 材質中のアクリロニトリル残存量

ニトリルゴムはアクリロニトリルを原料としているため、製品中にアクリロニトリルが残存している可能性があ

Fig. 4. Typical GC/MS/total ion chromatograms of migrants from NBR gloves to *n*-heptane
EZ: zinc di-ethylthiocarbamate; BZ: zinc di-*n*-butyldithiocarbamate

Table 4. Residual Contents of Acrylonitrile in NBR Gloves

No.	Acrylonitrile ($\mu\text{g/g}$)
1	0.60
2	0.60
3	0.86
4	0.40
5	0.94
6	0.80
7	0.74

る。そこで、使い捨て手袋中のアクリロニトリル量の定量を行った。PE, NR 及び NBR はテトラヒドロフランにより抽出したが、PVC-DEHP 及び PVC-NP はテトラヒドロフランに溶解してしまい、ポリマーの分離操作などが必要になるため、*n*-ヘプタンを用いて抽出した。GC/MS/SIM で測定を行ったところ、検量線は 5~100 ng/mL の範囲で直線性を示し、定量限界は材質当たり 0.1 $\mu\text{g/g}$ であった。

各手袋中のアクリロニトリルを定量したところ、PVC-DEHP, PVC-NP, PE 及び NR ではすべて定量限界以下で

あったが、NBR ではすべての検体から $0.40\sim0.94\ \mu\text{g/g}$ 検出され、その平均は $0.71\ \mu\text{g/g}$ であった (Table 4).

考 察

パウダー付き試料5検体は蒸発残留物試験において、水系溶媒による溶出では、未洗浄で高い値を示したが、洗浄後に低下しており、一方、*n*-ヘプタン溶出では洗浄後も変化がないかやや増加がみられた。PVC-DEHP 及び NR No. 1 ではパウダーとしてコーンスターチを用いていたことが記載されており、他のパウダー付き試料も同じか類似したものを使用していると思われる。そのため、水系溶媒では洗浄によりパウダーが除去され蒸発残留物量が下がったが、*n*-ヘプタン溶出では、パウダーは溶出されず、水洗浄でパウダーが除去されることにより、*n*-ヘプタンが手袋の材質に浸透しやすくなり、溶出量が増加したものと推定された。PVC-DEHP 及び PVC-NP は *n*-ヘプタン溶出における蒸発残留物量が $870\sim1,300\ \text{ppm}$ と極めて高い値を示したが、GC/MS により前者では DEHP、後者では DINA 及び未知化合物の大量の溶出が認められ、これらが高い蒸発残留物量の原因であることが示された。また、PVC-NP でみられた未知化合物は添加量が多いことから可塑剤であると推定された。

可塑剤の溶出物がすべて又は一部定量された PVC-DEHP 及び PVC-NP No. 1 では、可塑剤の溶出量が蒸発残留物量より約2倍高かった。これは、蒸発残留物試験で 105°C 2時間の加熱時に、かなりの可塑剤が揮散又は分解したためと推定された。すなわち、これらの試料における実際の溶出量は、蒸発残留物より高いことが示された。しかも、PVC-NP では未同定の可塑剤が添加されており、毒性データも明らかでないことから、その安全性が懸念される。

PE では、他の材質に比べ蒸発残留物、金属等及び添加剤の溶出は少なかった。しかし、抗菌効果表示の手袋から銅及び亜鉛の溶出がみられ、無機系抗菌剤に由来することが推定された。

ゴム系の NR 及び NBR では、蒸発残留物及び金属等の溶出において試料による差異が大きかった。約半数の試料で4%酢酸溶出による蒸発残留物量が高かったが、それらはカルシウム、硫黄及び亜鉛の溶出量も高く、しかも加硫促進剤である BZ 及び EZ の溶出がみられたことから、加硫方法に共通性があることが推定された。一方、検出された加硫促進剤はジチオカーバマイト系の EZ 及び BZ であり、発ガン性を有するニトロソアミン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いる。また、NR では天然ゴム由来であるスティグマステロール、 β -シトステロールなどの植物ステロール類の溶出がみられたが、これらは内分泌かく乱作用が疑われている⁷⁾。

アクリロニトリルは PVC、PE 及び NR では検出されなかったが、NBR では検出率は 100% であり、 $0.40\sim0.94\ \mu\text{g/g}$ 残存していた。アクリロニトリルは、神経系、呼吸

器系及び皮膚粘膜で中毒症状が現れ、人体では肺ガンを生じることが報告されている⁸⁾。材質中のアクリロニトリル含有量について、我が国の食品衛生法では規制していないが、米国食品医薬品局 (FDA) は ABS 及び AS 製品中のアクリロニトリル残存量をそれぞれ 11 ppm 及び 80 ppm 以下、また EU ではアクリロニトリル溶出量として $0.02\ \text{mg/kg}$ 以下と定めている。今回測定された残存量は FDA の ABS 及び AS の基準値よりもはるかに低い。また、試料 0.5 g の表面積は約 $90\ \text{cm}^2$ であり、 $1\ \text{cm}^2$ 当たり 2 g の溶出溶媒を用い全量が溶出したとしても、溶出量は $0.0011\sim0.0026\ \text{mg/kg}$ に相当し、EU の基準値よりも十分に低い。

食品衛生法において使い捨て手袋は器具に相当することから、蒸発残留物は、ポリ塩化ビニル及びポリエチレンは4%酢酸 60°C 30分溶出で 30 ppm 以下、ゴムでは水 60°C 30分溶出で 60 ppm 以下と定められている。また、試料は洗浄後に試験を行うことになっていることから、今回調査した試料はすべてこの基準に合格していた。しかし、PVC では *n*-ヘプタン、NR や NBR では4%酢酸などで蒸発残留物量が高く、溶出物が多いことを示している。手袋などの器具類は各種食品と接触して使用されることから、対応する食品に適合した食品擬似溶媒を用いて試験を行う必要があると考える。

結 論

1. PVC の *n*-ヘプタン溶出液は、 $870\sim1,300\ \text{ppm}$ と極めて高い蒸発残留物量を示したが、これらは可塑剤に由来することが示唆された。
2. PE では全般に溶出物は少なかったが、抗菌効果表示の手袋で銅及び亜鉛の溶出が見られた。
3. NR 及び NBR は製品により溶出物に大きな差が見られたが、約半数で4%酢酸溶出液の蒸発残留物、亜鉛及びカルシウムが高く、*n*-ヘプタン溶出液でジチオカーバマイト系加硫促進剤が検出された。また、NR ではスティグマステロール、 β -シトステロールなどの植物ステロールが検出された。
4. ニトリルゴム製手袋中のアクリロニトリル残存量は $0.40\sim0.94\ \mu\text{g/g}$ であった。
5. 今回調査を行った使い捨て手袋はいずれも食品衛生法の蒸発残留物の規格に適合していたが、規定されていない溶出溶媒により高い溶出量を示す場合があり、試験する溶出溶媒の再考が望まれる。

文 献

- 1) Kawamura, Y., Tagai, C., Maehara, T., Yamada, T., Additives in polyvinyl chloride and polyvinylidene chloride products. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **40**, 274-284 (1999).
- 2) Kawamura, Y., Maehara, T., Wakui, C., Yamada, T., Migration of plasticizers and nonylphenol from polyvinyl chloride gloves. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J.

- Food Hyg. Soc. Japan), **41**, 330–334 (2000).
- 3) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Nakamura, Y., Yoshii, K., Okada, M., Tonogai, Y., Simultaneous determination of 11 phthalates and di(2-ethylhexyl) adipate in foods by GC/MS (SIM). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **41**, 254–260 (2000).
 - 4) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Saito, I., Sakai, H., Kobayashi, Y., Tonogai, Y., Eleven phthalate esters and di(2-ethylhexyl) adipate in one-week duplicate diet samples obtained from hospitals and their estimated daily intake. *Food Additives and Contaminants*, **18**, 449–460 (2001).
 - 5) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K., Nakamura, Y., Tonogai, Y., Di(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods. *Food Additives and Contaminants*, **18**, 569–579 (2001).
 - 6) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知 “塩化ビニル製手袋の食品への使用について” 平成 12 年 6 月 14 日, 衛化第 31 号.
 - 7) Kawamura, Y., Nakajima, A., Maehara, T., Yamada, T., Maitani, T., Residue chemicals in food contact natural rubbers. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **42**, 179–184 (2001).
 - 8) Blair, A., Stewart, P., Zaebst, D., Pottern, L., Zey, J., Bloom, T., Miller, B., Ward, E., Lubin, J., Mortality study of industrial workers exposed to acrylonitrile. *Scand. J. Work Environ. Health*, **24** (Suppl. 2), 25–41 (1998).