ゴム製器具からのジメチルアミンの溶出について*1

(昭和 54 年 7 月 11 日受理)

馬場 二夫*2 斉藤 穰*2 福井 弥生*2
谷口 繁*2 水谷 泰久*3Dimethylamine in the Extracts of Rubber Articles Used
in Contact with Foods(Hygienic Chemistry of Rubber Articles Used
in Contact with Foods. V)Tsugio BABA*2, Minoru SAITO*2, Yayoi FUKUI*2,
Sigeru TANIGUCHI*2 and Yasuhisa MIZUNOYA*3(*2Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences: 21, Tojo-cho,
Tennoji-ku, Osaka; *3Osaka College of Pharmacy: 10-65, Kawai
2-chome, Matsubara, Osaka)

Dimethylamine (DMA) levels in the extracts of 25 rubber articles were studied by gas chromatography. DMA was detected in H₂O or 1 N HCl extracts of 15 samples obtained under reflux for 1 hour, in amounts of 3~1280 and 17~2830 mg/kg, respectively.

Vulcanizing accelerators containing dimethylamino groups in their structures were detected in benzene extracts of these rubber articles by thin layer chromatography.

Thiuram-type vulcanizing accelerators were almost completely decomposed to DMA on reflux with H₂O or 1 N HCl for 1 hour, but dithiocarbamate degradation varied very greatly depending on the kind of solvent and the salts present.

It can be concluded that DMA in rubber extracts is the decomposition product of vulcanizing accelerators containing dimethylamino group in their structures, and that DMA can be extracted fairly effectively from unaltered vulcanizing accelerators in rubber articles using H₂O or 1 N HCl.

(Received July 11, 1979)

はじめに

第2級アミンはガン原性物質であるニトロソアミンの前駆物質として注目され、すでにかなりの食品についてその分布および含有量が調査されている^{1)~4)}が、食食用器具などについて調査した報告はみられない。著者らはこれまでゴム製品からの溶出物について種々検討を加えてきたが、食品関係に使用されているこれらのものの中にもジメチルアミン (DMA) を溶出するものがあることを認めた⁵⁾。そこで、その実態を把握するため、先に

報告したガスクロマトグラフィー (GC) による直接定量法⁵⁾を用い、これらゴム製品から溶出する DMA の定量を行った。また検出された DMA の由来についても検討した。

実験方法

1. 試料

1) ゴム製品

びん詰・弁当の菜入れ用パッキング、ゴムヘラ、密封栓、乳首など家庭用のもののほか、食品工業において使用されているパイプジョイント用パッキング、ゴムホース、まな板および水道器具のパッキングなど25試料を対象とした。

*1 食食用器具などに使用するゴム製品の衛生化学的研究 (第5報)

*2 大阪市立環境科学研究所: 大阪市天王寺区東上町 21

*3 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合 2-10-65

2) 加硫促進剤

化学構造式の中にジメチルアミノ基を有するもの6種類を用いた (Table 1).

2. 試薬および装置

1 N 塩酸, 4 % 酢酸はいずれも特級品を用いて調製した. イソプロパノール (IPA) をはじめ試薬はすべて特級品をそのまま使用した.

ガスクロマトグラフおよび遠心式粉碎機は先の報告⁵⁾と同じものを使用した.

3. 試験操作

DMA の定量は先に報告した GC 法⁶⁾により行った. すなわち試料がゴムの場合は液体窒素で冷却硬化した後, 遠心式粉碎機を用いて粉碎し, その 10~20 g を, また加硫促進剤の場合は 10~50 mg をそれぞれ秤取し, 水または 1 N 塩酸 100 ml を加えて1時間加熱還流し前報⁵⁾と同様に操作し試験溶液を調製した. ただし, IPA 浸出の試験溶液は試料に IPA 100 ml を加え室温で24時間浸漬し, そのろ液を用いた.

ゴム製品に含まれる加硫促進剤の確認は粉碎した試料 2 g にベンゼン 20 ml を加え室温で24時間浸漬した後ろ過し, このろ液を試験溶液として薄層クロマトグラフィー (TLC)^{4)~6)}により行った.

ゴム製品の材質は第1報¹⁾に記載した熱分解ガスクロマトグラフィーにより判定した.

実験結果および考察

1. ゴム製品から溶出する DMA

食品関係に使用されている25種のゴム製品について,

水および 1 N 塩酸を溶媒として浸出し, 溶出する DMA 量を測定した結果を Table 2 に示した.

試験したゴム製品25試料のうち15試料から DMA の溶出が認められた. これを用途別にみると乳首以外のパッキング, ホース, ヘラ, まな板などほとんどのゴム製品に DMA の溶出が認められ, また材質別にみても天然ゴム, スチレンブタジエンゴム, クロロプレンゴムなどその種類に関係のないことがわかった.

DMA の溶出量は製品当たり水浸出では 3~1280 mg/kg, 1 N 塩酸浸出では 17~2830 mg/kg で, いずれの試料においても水浸出より 1 N 塩酸浸出の方が大きい値を示した.

このようにゴム製品にも DMA を溶出するものがあることが確認され, 食品関係に使用するゴム製品から DMA が食品へ移行する可能性のあることが伺えた.

なお, 各試料について IPA 浸出を行い, 材質中の DMA を測定したが, DMA の溶出が認められた試料についてはその材質中からも 2~492 mg/kg の DMA が検出された.

2. ゴム材質中に残留する加硫促進剤の確認

ゴムの製造にあたり DMA を直接添加することは考えられないので, ゴムの浸出液から検出された DMA の由来は化学構造式の中にジメチルアミノ基を有する加硫促進剤によるものと推定される.

そこで, このことを確認するため Table 2 の試料のなかから No. 2, 4, 6, 10, 11および16の6試料を選び, Table 1 に示した6種類の加硫促進剤を対照として材

Table 1. Vulcanizing Accelerator Containing Dimethylamino Group

Vulcanizing accelerator	Abbreviation	Structure
Tetramethylthiuram monosulfide	T M S	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{C} - \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$
Tetramethylthiuram disulfide	T D S	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{C} - \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$
Sodium dimethyldithiocarbamate	Na-DMTC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{Na} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$
Zinc dimethyldithiocarbamate	Zn-DMTC	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right]_2 \text{Zn}$
Copper dimethyldithiocarbamate	Cu-DMTC	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right]_2 \text{Cu}$
Lead dimethyldithiocarbamate	Pb-DMTC	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right]_2 \text{Pb}$

Table 2. DMA Extracted from Rubbers with Various Solvents

No.	Sample	Materials of rubbers	DMA detected (mg/kg)		
			Water ^{a)}	1 N HCl ^{a)}	Isopropanol ^{b)}
1	Packing for food industry (A)	S B R	330	448	78
2	" (B)	"	597	680	310
3	Packing for lunch-box	NR + S B R	67	124	10
4	Packing for bottle (A)	NR	180	246	135
5	" (B)	NR + S B R	113	170	8
6	Packing for utensil (A)	C R	ND	ND	ND
7	" (B)	"	153	167	5
8	" (C)	NR	20	23	14
9	" (D)	N B R	213	237	22
10	" (E)	"	1,280	2,830	492
11	" (F)	C R	ND	ND	ND
12	" (G)	"	ND	ND	ND
13	" (H)	"	ND	ND	ND
14	Stopper for bottle	NR + S B R	17	23	7
15	Hose for food industry	N B R	3	25	2
16	Chopping board (A)	"	27	60	20
17	" (B)	"	17	17	11
18	Spatula (A)	NR + E P R	34	150	8
19	" (B)	NR + S B R	71	222	5
20	Nipple (A)	I R	ND	ND	ND
21	" (B)	"	ND	ND	ND
22	" (C)	"	ND	ND	ND
23	" (D)	"	ND	ND	ND
24	" (E)	NR	ND	ND	ND
25	" (F)	"	ND	ND	ND

^{a)} Extracted under refluxing for one hour^{b)} Extracted for 24 hours at room temperature

SBR, Styrene Butadiene Rubber

NR, Natural Rubber

CR, Chloroplene Rubber

NBR, Nitrile Butadiene Rubber

IR, Isoplene Rubber

EPR, Ethylene Propylene Rubber

Fig. 1. Thin-layer chromatogram of vulcanizing accelerators and rubber extracts
Solvent: benzene—ethyl acetate—acetone (100—5—1)

質中に残留しているこれら化合物の検索を行った。その結果、Fig. 1 に示したように No. 2 の試料から Zn-DMTC, No. 4 および No. 16 の試料から TMS, No. 10 の試料から TDS および Cu-DMTC をそれぞれ検出した。これらはいずれもさきの溶出試験で DMA の溶出が確認された試料である。また、DMA の溶出が認められなかった No. 6 および No. 11 の試料からは Table 1 の加硫促進剤は検出されなかった。すなわち、化学構造式中にジメチルアミノ基を有する加硫促進剤が確認されたゴム製品からのみ DMA の溶出がみられることがわかった。

3. 加硫促進剤の分解による DMA の生成

Table 2 に示したようにゴム製品からの DMA の溶出量は、使用した浸出溶媒によって異なり、いずれの試料についても水より 1 N 塩酸の方が大きい値が得られ

Table 3. Effect of Solvents for Decomposition of Vulcanizing Accelerators

Vulcanizing accelerator	Theoretical DMA (mg/100 mg)	DMA found (mg/100 mg)		
		Water ^{a)}	1 N HCl ^{a)}	Isopropanol ^{b)}
T M S	43.3	41.8 (96.6)	43.9 (101.3)	0.04
T D S	37.5	35.9 (95.7)	36.7 (97.9)	0.04
Na-DMTC	31.5	12.0 (38.1)	14.3 (45.4)	0.09
Zn-DMTC	29.4	7.9 (26.9)	26.8 (91.2)	0.02
Cu-DMTC	29.6	0.4 (1.4)	23.4 (79.1)	0.01
Pb-DMTC	20.1	0.1 (0.5)	17.9 (89.1)	0.02

(): Decomposition percent (%)

^{a)} Reflux with each solvent for one hour^{b)} Immersed the sample in IPA for 24 hours at room temperature

た。これは材質中に残留するジメチルアミノ基を有する加硫促進剤が浸出時に分解して DMA を生成することを示唆している。そこで Table 1 に示した 6 種類の加硫促進剤について、水および 1 N 塩酸を用いてゴム製品の場合と同様の処理を行い、DMA の生成状況を検討した。その結果、Table 3 に示したように TMS, TDS は水、1 N 塩酸いずれの溶媒で煮沸してもほぼ理論値の DMA を生成し 100% 近い分解率を示した。これに対し Cu-DMTC, Pb-DMTC は水で煮沸しても分解しないが、1 N 塩酸で煮沸すると、そのほとんどが分解して理論値の 80~90% の DMA を生成した。また同じジチオカルバミン酸塩でも Na-DMTC, Zn-DMTC は水で煮沸するとその 1/3 程度が分解して理論値の 25~40% の DMA を生成し、1 N 塩酸で煮沸すると Na-DMTC は水での煮沸とそれほど変わらないが、Zn-DMTC はそのほとんどが分解して理論値の約 90% の DMA を生成した。ちなみに、これら加硫促進剤を IPA で浸出し夾雑する DMA を測定したが、各試料ともその値は 0.1% 以下であった。

以上の実験結果から、ゴムの材質中にこれらの加硫促進剤が残留している場合、浸出時にそれが分解されて DMA を生成することがわかった。しかしながら、Table 2 において DMA の溶出が認められた試料については、いずれもその材質中に DMA の存在が認められている。これはゴムの加工に際して使用した加硫促進剤が、その加硫工程で分解生成した DMA の一部残留したものと考えられるが、ゴム製品からの DMA の溶出量にはこれらの DMA も加わっているものと解される。

ま と め

食品関係に使用されているゴム製品から溶出する DMA の実態を調べた。各種ゴム製品 25 試料のうち乳首などを除く 15 試料から DMA が検出され、製品当たり水浸出で 3~1280 mg/kg、1 N 塩酸浸出で 17~2830 mg/kg の溶出が認められた。そして DMA が検出された試料から、化学構造式の中にジメチルアミノ基をもつチウ

ラム系あるいはジチオカルバメート系の加硫促進剤が検出されたことと、それら加硫促進剤を水または 1 N 塩酸で煮沸すると DMA を生成することが確認されたことから、ゴムから検出された DMA の由来は加硫促進剤によるものと推察された。

今回の調査結果から、ゴム製品から DMA が食品へ移行する可能性のあることが明らかとなったが、それらの製品から移行すると考えられる DMA 量は魚肉などに含有されている DMA 量^{1)~4)}に比べてはるかに微量で、今ただちにこれを危険視する必要はないと考える。しかし、たとえ微量であっても食品汚染は好ましいことではないので、食品関係に使用するゴム製品については、今後加硫工程等を再検討して DMA を溶出しない製品が提供されるよう望まれる。

謝 辞

終りに臨み、本研究に御指導御鞭撻をいただいた大阪市立大学医学部大和田国夫教授に深く感謝します。また本研究に当たり多大な御協力を賜った大阪市環境保健局食品衛生課の各位に深謝します。

なお本研究の要旨は日本薬学会第 98 年会 (1978 年、岡山) において講演発表した。

文 献

- 1) 伊藤誉志男, 作田広子, 横田重俊, 鮎川郁子, 谷村顕雄: 食衛誌, **12**, 185~191 (1971).
- 2) 河村太郎, 堺 敬一, 宮沢文雄, 和田 裕, 伊藤誉志男, 谷村顕雄: 同上, **12**, 192~197 (1971).
- 3) 河村太郎, 堺 敬一, 宮沢文雄, 和田 裕, 伊藤誉志男, 谷村顕雄: 同上, **12**, 394~398 (1971).
- 4) 国崎直道, 松浦宏之, 松浦京子, 林 誠: 同上, **17**, 410~412 (1976).
- 5) 馬場二夫, 斉藤 穰, 福井弥生, 谷口 繁, 大和田国夫, 水谷泰久: 同上, **19**, 530~535 (1978).
- 6) 湯浅 輝, 神谷和子: 分析化学, **13**, 966~970 (1964).

-
- 7) 長沢一彦, 太田一男: 同上, **16**, 1285~1290 (1967).
8) Kreiner, J.G., Warner, W.C.: J. Chromatog.,
44, 315~330 (1969).
9) 馬場二夫, 楠本一枝, 水谷泰久: 食衛誌. **20**,
396~401 (1979).