

## 食品用プラスチック製品に含有される酸化防止剤の分析法

羽石 奈穂子\*, 金子 令子\*, 船山 恵市\*, 荻野 周三\*

### Determination of Antioxidants in Plastic Products in Contact with Foodstuffs

Nahoko HANEISHI\*, Reiko KANEKO\*, Keiichi FUNAYAMA\* and Shuzo OGINO\*

A determination method of 10 kinds of antioxidants in plastic products in contact with foodstuffs was developed. Decomposition of antioxidants in the process of concentration by decompression was controlled when more than 10 the times amount of *dl*- $\alpha$ -tocopherol was added to plastic products.

The determination limits of the 10 antioxidants were 2  $\mu$ g/g each and their recoveries when added to a polyethylene product were shown at over 90%.

**Keywords** : 酸化防止剤 antioxidant, *dl*- $\alpha$ -トコフェロール *dl*- $\alpha$ -tocopherol, プラスチック製品 plastic product, 分解 decomposition

#### 緒言

プラスチック製品には可塑剤, 酸化防止剤, 紫外線吸収剤といった様々な添加剤が使用されている。なかでも食品用プラスチック製品に汎用されているポリオレフィン, 製造過程や使用中に徐々に酸化されるため, 酸化防止剤は不可欠の添加剤である<sup>1)</sup>。

酸化防止剤は自ら酸化されることにより効力を発揮するため, 試料溶液調製の過程で分解する可能性がある。そこで著者らは, 試料溶液中の酸化防止剤の分解抑制効果を検

討するため, 4種類の酸化防止剤を試料に加えて残存率調査を行った。その結果, *dl*- $\alpha$ -トコフェロールは分解抑制効果が大きく, 食品用プラスチック製品の分析に有効であることが判明したので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

市場に流通している添加剤無添加表示のポリエチレン製ラップフィルム 1種

Table 1. List of Antioxidants used for Plastic Product

Trade name	Chemical name	Reagent Factory <sup>1)</sup>	Grade	CAS No.
<b>Phenols</b>				
BHA (1)	4-hydroxy-3-tert-butylanisole	A	Extra Pure	121-00-6
BHT (2)	2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol	A	Extra Pure	128-37-0
Ant-W 300 (3)	4,4'-butylidene-bis-6-tert-butyl-m-cresol	A	Extra Pure	85-60-9
Irganox 1076 (4)	n-octadecyl-3-(4'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)propionate	A	Extra Pure	2082-79-3
Topanol CA (5)	1,1,3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane	B	not specified	1843-03-4
<b>Phosphites</b>				
Adekastab PEP-8 (6)	distearyl pentaerythritol diphosphite	C	not specified	3806-34-6
Irgafos 168 (7)	tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite	D	not specified	31570-04-4
Adekastab PEP-24-G (8)	cyclic neopentane tetrayl bis(2,4-di-tert-butylphenyl phosphite)	C	not specified	26741-53-7
<b>Thiols</b>				
DLTDP (9)	dilauryl 3,3'-thiodipropionate	A	Extra Pure	123-28-4
DMTDP (10)	dimyristyl 3,3'-thiodipropionate	A	Extra Pure	16545-54-3

- 1) A : Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.  
 B : Imperial Chemical Industries Limited  
 C : Asahi Denka Co.,Ltd.  
 D : Nihon Kagaku Joho Co.,Ltd.

\* 東京都健康安全研究センター - 食品化学部 食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

\* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1 Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

Table 2. List of Antioxidants for Examination

Antioxidants	Abbreviation	Reagent Factory <sup>1)</sup>	Grade
<i>dl</i> - $\alpha$ -Tocopherol	AT	A	Garanteed Reagent
Ascorbyl Palmitate	AP	B	First Rate
Propyl Gallate	PG	B	First Rate
Pyrogallol	PY	B	The Highest Quality

1) A : Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.

B : Wako Pure Chemical Industries,Ltd.

## 2. 試薬

標準品：食品用プラスチック製品に使用される酸化防止剤 10 種類を Table 1 に、分解抑制効果を検討するために用いた酸化防止剤 4 種類 (*dl*- $\alpha$ -トコフェロール (以下 AT と略す)、アスコルビン酸パルミチン酸エステル(AP)、没食子酸プロピル(PG)及びピロガロール(PY)を Table 2 に示した。

標準原液：食品用プラスチック製品に使用される酸化防止剤各 10 mg を精秤し、アセトンあるいはクロロホルムで溶解して 10 mL とした。

標準溶液：標準原液をアセトンあるいはクロロホルムで希釈し標準溶液とした(0.1 mg/g)。

フィルター：非水系 13N, クラボウ製

アセトン及びクロロホルム：特級, 和光純薬製

## 3. 装置

凍結粉碎機：JFC300, 日本分析工業製

ガスクロマトグラフ：HP 6 8 9 0 (検出器 FID), ヒューレット・パカード製

ガスクロマトグラフ/質量分析計：VOYAGER, サーマクエスト製

## 4. 分析条件

### 1) GC 分析条件

カラム：HP-1(0.53 mm i.d.  $\times$  15 m, 膜厚 0.15  $\mu$ m), カラム温度：80 (1 min) 10 /min 320 (5 min), 注入口温度：250, 検出器温度：300, 注入法：スプリット(スプリット比 10:1), 注入量：1  $\mu$ L, キャリアガス：He (線速度 30 cm/sec)

### 2) GC/MS 分析条件

カラム：Ultra-1(0.2 mm i.d.  $\times$  25 m, 膜厚 0.11  $\mu$ m), イオン源温度：200, インターフェイス温度：250, 注入法：スプリット(スプリット比 30:1), 注入量：1  $\mu$ L, イオン化電圧：70 eV, その他の条件は GC と同じ。

### 5. 分解抑制効果検討用試験溶液の調整

Irgafos 168 の標準溶液 1 mL に AT, AP, PG 及び PY のアセトン溶液(0.1 mg/mL)を各 1 mL 加え、さらにクロロホルム 60 mL を加えて 40 で 1 mL 以下に減圧濃縮した。ついでアセトンで 2 mL とし試験溶液とした。

### 6. AT 及び PY の添加量検討用試験溶液の調製

Irgafos 168 の標準溶液 1 mL に AT 及び PY のアセトン溶液(0.1, 1 及び 10 mg/mL)を 1 mL 加え、さらにクロロホ

ルム 60 mL を加えて 40 で 1 mL 以下に減圧濃縮した。ついでアセトンで 2 mL とし試験に用いた。

### 7. 酸化防止剤の残存率調査

酸化防止剤 10 種類の残存率について以下の試験溶液調製法の比較検討を行った。

1) 窒素ガス乾固による調製：標準溶液各 1 mL を試験管にとり、窒素ガスを吹付けて室温で乾固後アセトンで 2 mL とし、試験に用いた。

2) 減圧濃縮による調製：標準溶液 1 mL にクロロホルム 60 mL を加え、40 以下で 1 mL 以下に減圧濃縮後アセトンで 2 mL とし、試験に用いた。

3) AT 共存下での減圧濃縮による調製：標準溶液 1 mL に AT のアセトン溶液(1 mg/mL)を 1 mL 及びクロロホルム 60 mL を加え、40 以下で 1 mL 以下に減圧濃縮後アセトンで 2 mL とし、試験に用いた。

### 8. 定量用試料溶液の調製

試料を粉碎器で粉末化し、その 2 g を精秤した。AT のアセトン溶液(50 mg/mL)1 mL 及びクロロホルム 30 mL を加えて一昼夜放置後、超音波抽出を 15 分間行った。再度一昼夜放置後、ガラスろ過器を用いてろ過した。残留物をクロロホルム 30 mL で洗浄し、ろ液と合わせ 40 で 1 mL 以下に減圧濃縮した。ついでアセトンで 2 mL とし、必要があればろ過して試料溶液とした。

## 結果及び考察

### 1. 定量性の検討

Fig. 1 に酸化防止剤 10 種類(0.1 mg/mL)の GC クロマトグラムを示した。検量線はすべての酸化防止剤において 2~1000  $\mu$ g/mL の範囲で良好な直線性を示した。また、0.5  $\mu$ g/mL 以上で 10 種類全ての酸化防止剤で検出可能(S/N=3)であった。

### 2. 分解抑制効果を有する化合物の検討

今回対象とした酸化防止剤の多くは、過去に食品用プラスチック製品から検出されたことが報告されている<sup>2-3)</sup>。これらのうち Irgafos 168 を、分解抑制効果を有する物質を検討するための指標物質とした。

また、Irgafos 168 に対する分解抑制効果を検討するために用いた化合物 4 種類は、食品あるいはビタミン類のけん化試験に用いられる<sup>4)</sup>酸化防止剤である。これらのうち AT はプラスチック製品に対しても使用が認められている<sup>5)</sup>が、

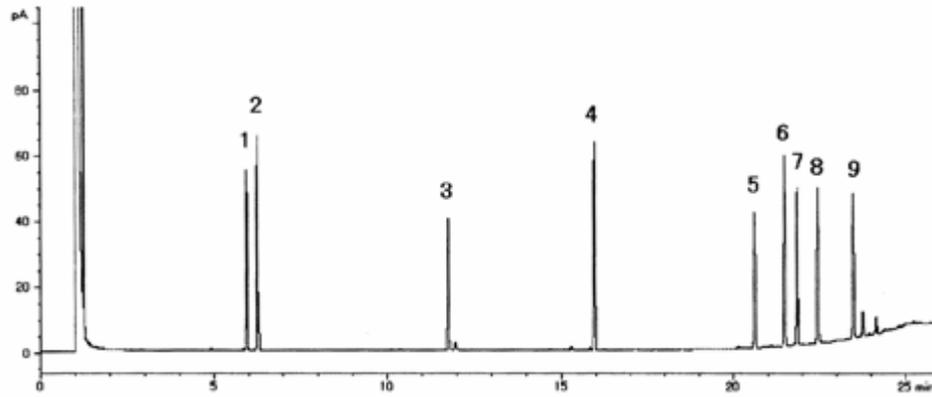


Fig.1. GC Chromatogram of Antioxidants spiked 100 µg/mL

1 : BHA    2 : BHT    3 : Adekastab PEP-8    4 : Antage-W300    5 : Irgafos 168  
6 : Irganox 1076 or DLTDTP    7 : Topanol CA    8 : Adekastab PEP-24G    9 : DMTDP

プラスチック製品中の酸化防止剤分析において分解抑制効果が期待できることから, AT を分析の対象としない場合には使用可能であると考えられた.

Table 3 に Irgafos 168 に対する AT, AP, PG 及び PY の分解抑制効果を示した AT (Irgafos 168 の残存率 88%) 及び PY (86%) の抑制効果は同程度であり, AP および PR より高い値を示した. そこで, AT 及び PY の添加量を変えて分解抑制効果の検討を行った.

Table 3. Effect of Antioxidants on the Residue of Irgafos 168(7)

	Recovery(%) <sup>1)</sup>			
	AT	AP	PG	PY
Residue of 7 <sup>2)</sup>	88 ± 5	77 ± 10	73 ± 5	86 ± 5

1) mean ± SD(n=3)

2) shown at Table 1

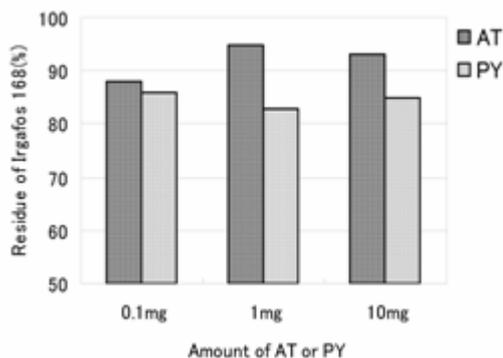


Fig.2. Quantitative effect of AT and PY Irgafos 168 were spiked 0.1 mg

### 3. AT 及び PY の添加量の検討

Fig.2 に 0.1 mg の Irgafos 168 に対し AT 及び PY を 0.1, 1 及び 10 mg 加えたときの Irgafos 168 の残存率を示した. PY では, 添加量を変えても大きな変化は認められなかつ

たが, AT では 1 mg 以上を加えると残存率が 90% 以上に改善された. そこで, 分解抑制効果を得るために AT を酸化防止剤の 10 倍量添加することとした.

### 4. 酸化防止剤の残存率調査

Table 4 に, 窒素ガスによる乾固, 減圧濃縮及び AT 共存下での減圧濃縮操作時における酸化防止剤 10 種類の残存率を示した.

1) 窒素ガス乾固による調製: 揮発性が高い BHT や, 分子量の小さい BHA は窒素ガス吹付けにより半分以上が揮散あるいは分解した. その他の酸化防止剤は比較的高い残存率を示した.

2) 減圧濃縮による調製: フェノール系酸化防止剤は残存率が高かった(80~96%)が, リン系(43~77%) 及びイオウ系(62,70%)酸化防止剤は残存率が低下した.

3) AT 共存下での減圧濃縮による調製: 10 倍量の AT 共存下で減圧濃縮を行ったところ, 酸化防止剤の残存率は 10 種類全てにおいて 90% 以上を示した. AT が酸化防止剤に対して分解抑制効果のあることが判明した.

### 5. 定量用試料溶液の調製法

試料溶液調製の過程で, 窒素ガスによる乾固及び減圧濃縮操作により一部の酸化防止剤は揮散あるいは分解するが, 試料に含有される酸化防止剤に対し 10 倍量以上の AT を減圧濃縮時に加えることにより 10 種類の酸化防止剤の分解が抑制されることが判明した. また, 酸化防止剤の含有量は, ポリエチレン及びポリプロピレンでは 1 種類につき 50 ~ 1,000 µg/g, 総含量は最大 2,500 µg/g であるという報告がある<sup>6)</sup> ため, AT の添加量はプラスチック製品 1 g あたり 25 mg で充分であると推定された.

### 6. Irgafos 168 酸化物の確認

試料 2 g に Irgafos 168 の標準溶液を 1 mL 添加し調製した試料溶液(A), 及び AT を加えずに調製した試料溶液(B) の GC クロマトグラムを Fig.3 に示した. A では Irgafos 168 のピーク 1 が高く, ピーク 2 が痕跡程度認められた. しかし B ではピーク 1 が低下し, ピーク 2 が高くなった.

Table 4. Residue of Antioxidants spiked 100ig

Operate Conditions	Recovery(%) <sup>1)</sup>									
	1 <sup>2)</sup>	2 <sup>2)</sup>	3 <sup>2)</sup>	4 <sup>2)</sup>	5 <sup>2)</sup>	6 <sup>2)</sup>	7 <sup>2)</sup>	8 <sup>2)</sup>	9 <sup>2)</sup>	10 <sup>2)</sup>
Dryness by nitrogen gas	36 ± 5	50 ± 13	97 ± 9	97 ± 6	91 ± 7	86 ± 3	94 ± 2	101 ± 5	100 ± 5	75 ± 5
Evaporation (Evap.)	91 ± 5	80 ± 12	85 ± 7	102 ± 4	96 ± 8	77 ± 3	52 ± 13	43 ± 4	62 ± 6	70 ± 10
Evap. Coexiting AT of 500 µg	94 ± 9	97 ± 3	95 ± 7	100 ± 1	98 ± 6	93 ± 3	95 ± 2	94 ± 6	90 ± 2	90 ± 6

1) mean ± SD(n=3)

2) shown at Table 1

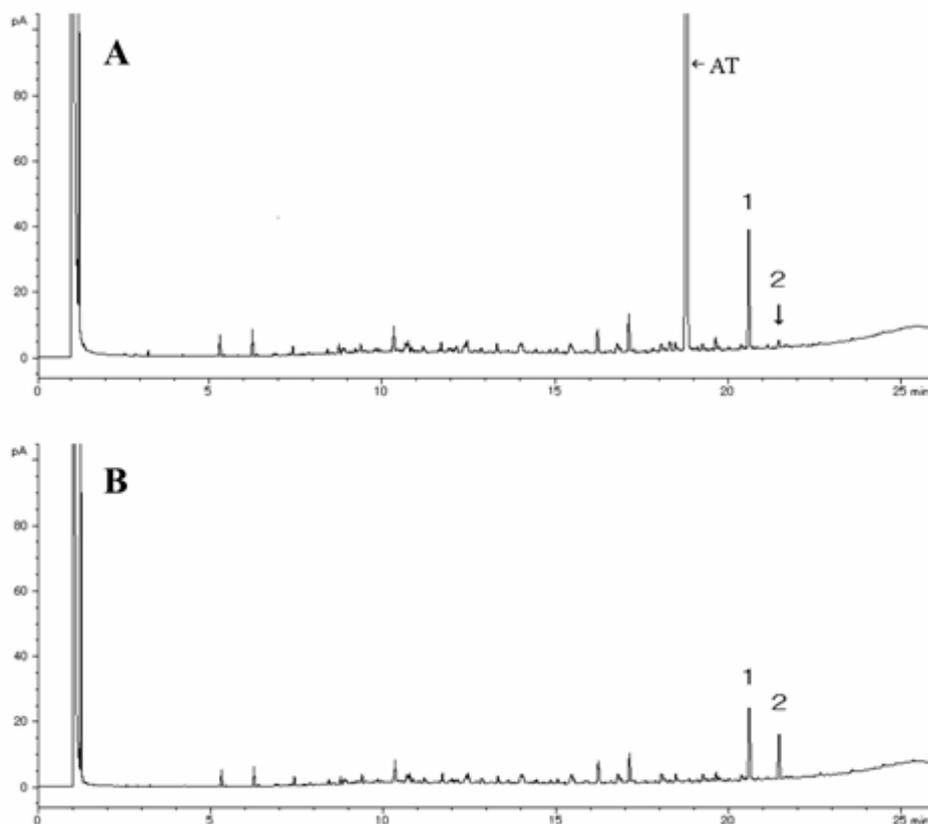


Fig.3. GC Chromatogram of Polyethylene spiked with 50 µg/g of Irgafos 168

(A):Spiked with 500 µg of AT (B):Unspiked AT

1:Irgafos 168 2:Oxide of Irgafos 168

田中らは Irgafos 168 を過マンガン酸カリウムで処理し、Irgafos 168 の酸化物を得ている<sup>7)</sup>。この酸化物の分子イオン  $m/z$  662 及びフラグメントイオン  $m/z$  647, 316 がピーク 2 と一致したため、ピーク 2 は Irgafos 168 の酸化物であることが確認された。このことから、試料溶液調製の過程に AT を加えることにより Irgafos 168 の酸化物の生成が抑制されることが判明した。

#### 7. 添加回収試験結果

試料 2g に酸化防止剤 10 種類の標準溶液を各々 1 mL 添加し、試料溶液を調製し回収率(n=3)を求めた。Table 5 に示したように、いずれの酸化防止剤も 90 %以上の回収率を示した。

#### ま と め

食品用プラスチック製品に含有される酸化防止剤の分析法を検討した。酸化防止剤は分析中に酸化され減少するが、試料中の酸化防止剤に対して 10 倍量以上の *dl*-トコフェロールを加えることにより、分析対象とした酸化防止剤の分解を防ぐことができた。本法は減圧濃縮操作を行っていることで微量の定量が可能であり、定量限界は 10 種類の酸化防止剤において 2 µg/g であった。

ポリエチレン製品に酸化防止剤の標準溶液を添加して本法に従い定量したところ、10 種類の酸化防止剤の回収率は 90 %以上を示し、*dl*-トコフェロールによる酸化物生成抑制効果が認められた。

Table 5. Recoveries of Antioxidants from Polyethylene spiked 50µg/g

Recovery(%) <sup>1)</sup>	1 <sup>2)</sup>	2 <sup>2)</sup>	3 <sup>2)</sup>	4 <sup>2)</sup>	5 <sup>2)</sup>	6 <sup>2)</sup>	7 <sup>2)</sup>	8 <sup>2)</sup>	9 <sup>2)</sup>	10 <sup>2)</sup>
	92 ± 8	95 ± 8	98 ± 7	100 ± 7	100 ± 2	93 ± 6	97 ± 5	105 ± 4	90 ± 4	92 ± 2

1) mean ± SD(n=3)

2) shown at Table 1

#### 文 献

- 1) 安部嘉長, 須藤真: 新版 プラスチック配合剤 基礎と応用, 150, 1984, 大成社, 東京.
- 2) 渡辺悠二, 佐藤憲一, 吉田令子, 他: 東京衛研年報, **28**(1), 163-168, 1977.
- 3) 河村葉子, 渡辺一成, 佐山佳代, 他: 食衛誌, **38**, 307-318, 1997.
- 4) 日本薬学会編衛生試験法・注解 2000, 209-216, 2000, 金原出版, 東京.
- 5) ポリオレフィン等衛生協議会編: ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主基準 第3版改訂版, 10-33, 1997, ポリオレフィン等衛生協議会編, 東京.
- 6) 河村葉子, 馬場二夫: 食品安全性セミナー 7 器具・容器包装, 26-52, 2002, 中央法規出版, 東京.
- 7) 田中康夫, 高橋京子, 笹尾忠由, 他: 食衛誌, **44**, 181-185, 2003.