

## 食品用プラスチック製品に含有される酸化防止剤の抽出溶媒及び安定性の検討

羽石 奈穂子<sup>\*</sup>, 安野 哲子<sup>\*</sup>, 金子 令子<sup>\*</sup>,  
船山 恵市<sup>\*</sup>, 荻野 周三<sup>\*</sup>

### Study on Extract Solvents and Stability of Antioxidants in Food Contact Plastics

Nahoko HANEISHI<sup>\*</sup>, Tetsuko YASUNO<sup>\*</sup>, Reiko KANEKO<sup>\*</sup>,  
Keiichi FUNAYAMA<sup>\*</sup> and Shuzo OGINO<sup>\*</sup>

**Keywords:** 酸化防止剤 antioxidant, 食品用プラスチック製品 food contact plastics, 抽出溶媒 extract solvent, 安定性 stability

#### 緒言

著者らは前報<sup>1)</sup>で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、トコフェロールを加えることにより酸化防止剤の分解が抑制されることを見出した。しかし、その分析法で抽出溶媒として用いたクロロホルムは環境への負荷が懸念されることから、代替抽出溶媒について検討した。また、酸化防止剤は容易に分解されることから、溶液として保存する場合の安定性についても併せて検討を行った結果を報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試薬

標準品：食品用プラスチックに使用される酸化防止剤 8種類(表1), 前報<sup>1)</sup>と同等品。分解抑制剤：(±)-トコフェロール, 和光純薬工業(株)製。フィルター：Millex-LH PTFE 0.45 μm, 日本ミリポア(株)製。アセトニトリル, アセトン, クロロホルム, 酢酸エチル, シクロヘキサン, 2-プロパノール及びメタノール：JIS 特級品を用いた。

##### 2. 試料

表1に記載した酸化防止剤のいずれかを含有する市販食品用プラスチック製品 8種類。

##### 3. 装置

凍結粉碎機：日本分析工業(株)製 JFC-300型。ガスクロマトグラフ(GC)：ヒューレットパッカード社製 HP6890。高速液体クロマトグラフ(HPLC)：UV 検出器 SPD-10AV, ポンプ LC-10AT, 恒温槽 CTO-10A, デガッサー DGU-12A, 以上(株)島津製作所製, オートサンプラー システムインスツルメンツ(株)製 Model33, データ処理装置 ジェールサイエンス(株)製 V station。

表1. 酸化防止剤の種類

慣用名	化学名
フェノール系	
BHA	4-hydroxy-3- <i>tert</i> -butylanisole
BHT	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol
Antage-W 300	4,4'-butylidenebis-6- <i>tert</i> -butyl- <i>m</i> -cresol
Irganox 1076	<i>n</i> -octadecyl-3-(4'-hydroxy-3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenyl)propionate
Topanol CA	1,1,3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-5- <i>tert</i> -butylphenyl)butane
リン系	
Irgafos 168	tris(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphite
アデカスタブ PEP-24G	cyclic neopentane tetrayl bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl phosphite)
イオウ系	
DMTDP	dimyristyl 3,3'-thiodipropionate

##### 4. GC 分析条件

カラム：HP-1(0.53 mm i.d. × 15 m, 膜厚 0.15 μm), 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 μL, キャリアガス：He 3.5 mL/min。

##### 5. HPLC 分析条件

カラム：GLサイエンス(株)製 Inertsil Ph-3, (4.6 mm i.d. × 250 mm, 5 μm), 移動相：A液 水, B液 アセトニトリル, グラジエント条件：0分(A 40%, B 60%) 30分(A 0%, B 100%) 40分(A 0%, B 100%) 45分(A 40%, B 60%), 流速：1.5 mL/min, カラム温度：50, 検出波長：210 nm, 注入量：20 μL

\* 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

## 6. 試料溶液の調製

## 1) 抽出溶媒検討用試料溶液

100 mLの三角フラスコに凍結粉碎機により粉末化した試料 2 g を入れトコフェロールのアセトン溶液(50 mg/mL)1 mLを加え,更にクロロホルム,アセトン,酢酸エチル,メタノール,アセトニトリルまたはシクロヘキサン・2-プロパノールの1:1混液(以下CP混液と略す)を各々30 mL加え一昼夜放置した.15分間超音波抽出後再度一昼夜放置した.ろ過後残さを各溶媒30 mLで各々洗浄し,ろ液とあわせ減圧濃縮し2 mLとした.必要によりフィルターを通し抽出溶媒検討用試料溶液とした.

## 2) 安定性検討用試料溶液

酸化防止剤標準品を各々10 mg秤取し,CP混液で10 mLとしたものを標準原液とした.アデカスタブ PEP-24Gを除く標準原液を各々1 mLとり,CP混液で10 mLとしたものを単品試料溶液とした(100 µg/mL).

Irgafos 168の標準原液1 mLに,トコフェロールのアセトン溶液(50 mg/mL)20 µLあるいは7種の酸化防止剤の標準原液1 mLを加え,CP混液で10 mLとしたものを2種混合試料溶液とした.

標準原液8種類を各々1 mLとり混合し,CP混液で10 mLとしたものを8種混合試料溶液とした.

## 7. 安定性試験

上記6.の2)で調製した単品試料溶液及び8種混合試料溶液中の各酸化防止剤,2種混合試料溶液中のIrgafos 168を,調製日より1,3及び7日後にGCにより測定し残存率を求めた.ただし,Irgafos 168共存下でのIrganox 1076のみHPLCにより測定した.

## 結果及び考察

## 1. 抽出溶媒の検討

クロロホルムの代替抽出溶媒として,酢酸エチル,アセトン,メタノール,アセトニトリル及びCP混液の5種類の溶媒について検討した.プラスチック製品中の各酸化防止剤をクロロホルムで抽出後減圧濃縮し,得られた定量値を100%としたときの各溶媒における回収率を表2に示し

た.その結果,酢酸エチルではBHA,BHT,Ant-W 300及びTopanol CAで95%以上の回収率を示した.アセトン及びメタノールでは80%以上の回収率を示した酸化防止剤はBHTのみであった.アセトニトリルでは8種類の酸化防止剤の回収率はすべて50%以下であった.抽出溶媒として河村らが使用しているCP混液では<sup>2)</sup>,アデカスタブ PEP-24Gの回収率は41%と低かったが残り7種類の酸化防止剤では86~102%と良好であった.以上のことから,8種類中7種類の酸化防止剤の回収率が良好なCP混液は,クロロホルムに代替する抽出溶媒として使用できると考えられた.

CP混液を用いた場合にアデカスタブ PEP-24Gの回収率が低下した原因として,アデカスタブ PEP-24GはCP混液における抽出効率が低いこと,減圧濃縮操作時に分解することが推察された.

そこで,CP混液とクロロホルムの抽出効率を比較するため,超音波抽出後減圧濃縮操作を加えずに調製した両抽出溶液中のアデカスタブ PEP-24Gを測定したところ,CP混液の抽出量はクロロホルムの約1/2であった.このことからCP混液の抽出効率はクロロホルムより低いことが判明した.

また,前報<sup>1)</sup>で報告したようにクロロホルム抽出溶液における減圧濃縮操作ではトコフェロールが分解抑制効果を示したが,極性溶媒(2-プロパノール)を含有するCP混液の標準溶液で同様の実験を行ったところ,分解抑制効果は認められなかった.酸化防止剤の中でも特にリン系酸化防止剤は加水分解する性質がある<sup>3)</sup>.今回測定対象としたリン系酸化防止剤の中でアデカスタブ PEP-24Gは加水分解し,変質しやすいといわれている<sup>4)</sup>.そのため,極性溶媒の存在下では減圧濃縮操作により加水分解すると推定された.

## 2. 安定性の検討

酸化防止剤は安定性が低く,溶液中で自ら酸化し酸化物を生成する可能性がある.そこでCP混液で調製した酸化防止剤標準溶液の安定性を検討した.また,プラスチック製品中の酸化防止剤を測定するために調製する試料溶液中には,分解抑制剤としてトコフェロールを加えてあるため<sup>1)</sup>,

表2. 酸化防止剤の抽出溶媒別回収率

	回収率(%) <sup>a)</sup>							
	BHA	BHT	Antage-W 300	Topanol CA	Irganox 1076	Irgafos 168	アデカスタブ <sup>®</sup> PEP-24G	DMTDP
クロロホルム	100	100	100	100	100	100	100	100
酢酸エチル	96	97	95	98	34	56	48	70
アセトン	71	81	65	60	30	27	9	43
メタノール	9	89	33	11	66	5	0.8	12
アセトニトリル	15	50	40	22	38	4	0.6	12
CP混液 <sup>b)</sup>	99	101	90	89	102	86	41	89

a): クロロホルムを使用したときの測定値を100%とする(n=3)

b): シクロヘキサン・2-プロパノール(1:1)

各酸化防止剤の安定性に対するトコフェロ - ルの影響も検討した .GC 測定にあたり ,Irgafos 168 の酸化物と Irganox 1076 のリテンションタイムが重なるため ,これら 2 つの酸化防止剤を含有する溶液中の Irganox 1076 は HPLC により定量を行った .

1) CP 混液における各酸化防止剤の安定性

アデカスタブ PEP-24G を除く 7 種類の酸化防止剤に対しクロロホルムの代替として最も適当と思われた CP 混液を用い , 単品試料溶液により各酸化防止剤の残存率を比較した結果を図 1 に示した .Irgafos 168 を除く 6 種類の酸化防止剤は CP 混液中では安定しており , 7 日後でも残存率 95 % 以上を示した . 一方 Irgafos 168 は分解し , 7 日後の残存率は 70 % 以下であった . そこで Irgafos 168 の溶液に他の酸化防止剤を加えることにより Irgafos 168 の分解を抑制することを検討した .

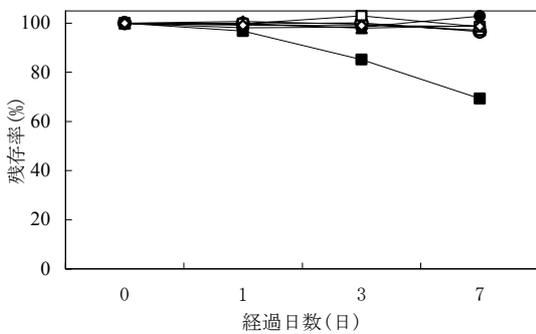


図1. 各酸化防止剤の安定性

- BHA
- BHT
- △ Antage W-300
- ▲ Topanol CA
- Irganox 1076
- Irgafos 168
- ◇ DMTDP

2) Irgafos 168 の安定性を高める酸化防止剤

Irgafos 168 に対し酸化防止剤を等量加えて 2 種混合試料溶液を調製し ,Irgafos 168 の残存率を比較した( 図 2 ) . アデカスタブ PEP-24G を加えると Irgafos 168 の安定性は高まり , 3 日後は約 100 % , 7 日後でも 95 % 以上の残存率を示した . トコフェロ - ルもアデカスタブ PEP-24G に次

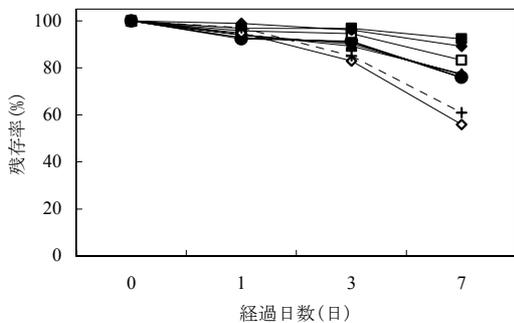


図2. Irgafos 168 の安定性に対する各酸化防止剤の添加効果

- BHA
- BHT
- △ Antage W-300
- ▲ Topanol CA
- Irganox 1076
- アデカスタブ PEP-24G
- ◇ DMTDP
- ◆ トコフェロール
- - + - - Irgafos 168 単独

いで Irgafos 168 の安定性に寄与し ,7 日後の残存率は 90 % 以上であった . 前報 <sup>1)</sup> に従いプラスチック製品中の酸化防止剤を分析する場合は , 試験溶液にトコフェロ - ルを加えているため , 試験溶液の経時的な分解に対しトコフェロ - ルが有効であると推察された .

3) 混合溶液中の酸化防止剤の安定性

混合標準溶液中の酸化防止剤の安定性を検討するため , 8 種類の混合溶液 ( 8 種混合試料溶液 ) 中における各剤の残存率を比較し図 3 に示した . アデカスタブ PEP-24G は回収率が低いため CP 混液溶液では測定対象としなかったが , 他の酸化防止剤に対する分解抑制効果を検討するため混合溶液に加えた . BHA , BHT , Antage W-300 , Topanol CA , Irganox 1076 及び DMTDP では単品試料溶液と同様に 7 日後の残存率は 95 % 以上を示し , 混合溶液中でも安定であった . Irgafos 168 の単品試料溶液での残存率は , 7 日後は 70 % 以下であったが , 8 種混合溶液中では 95 % 以上を示した . このことから , 混合溶液中では各酸化防止剤が相互に分解抑制効果を示したと推察された .

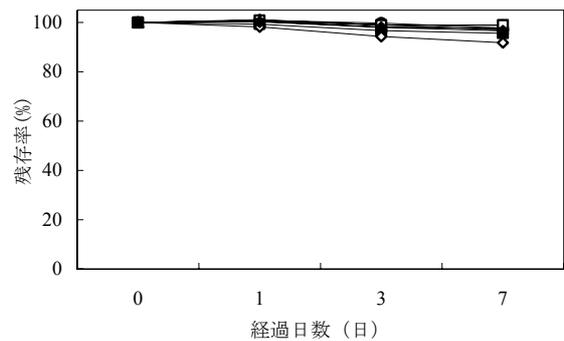


図3. 混合溶液中での各酸化防止剤の安定性

- BHA
- BHT
- △ Antage W-300
- ▲ Topanol CA
- Irganox 1076
- Irgafos 168
- ◇ アデカスタブ PEP-24G
- ◆ DMTDP

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抽出溶媒として , 環境に負荷を与えるクロロホルムの代替となる抽出溶媒を検討した . その結果 , シクロヘキサン・2-ブロパノール(1:1)は , アデカスタブ PEP-24G の回収率は 41 % と低かったが他の 7 種類の酸化防止剤では 95 % 以上であったことから , 抽出溶媒として代替可能であると考えられた .

溶液中の酸化防止剤の安定性について検討したところ , Iragos 168 を除き各酸化防止剤単品を溶解した場合の 7 日後の残存率は 95 % 以上であった . Irgafos 168 の残存率は 70 % 以下であったが , 分解抑制のためアデカスタブ PEP-24G またはトコフェロールを加えると残存率は 90 % 以上を示した . また , 8 種類の酸化防止剤混合溶液における各酸化防止剤の 7 日後の残存率は 90 % 以上であり相互に分解抑制効果を示したと考えられた .

## 文 献

- 1) 羽石奈穂子, 金子令子, 船山恵市, 他: 東京健安研七  
年報, **54**, 121-125, 2003.
- 2) 河村葉子, 渡辺一成, 佐山佳代, 他: 食衛誌, **38**,  
307-318, 1997.
- 3) 皆川源信: プラスチック添加剤活用ノート 67, 1996,  
工業調査会, 東京.
- 4) 春名徹: リン・イオウ系酸化防止剤の現状と動向, シ  
ーエムシー編, 高分子添加剤の開発と最新技術, 64-65,  
1992, シーエムシー, 東京.