[報文]

酸化防止剤含有ポリエチレン，ポリプロピレン及び ポリスチレンに対するガンマ線照射の影響

河村葉子，高橋智美，山田 隆

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）

Effects of Gamma Irradiation on Polyethylene, Polypropylene and Polystyrene Containing Antioxidants

Yoko Kawamura, Tomomi Takahashi and Takashi Yamada

National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya, Tokyo, 158-8501, JAPAN

Summary

The polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS) films and sheets were made with antioxidants, and the contents of additives, volatiles and other chemicals, tensile strength, color and odor were tested after gamma irradiation of 0, 10, 30 and 50 kGy dose. The antioxidants decreased upon radiation, BHT and Irgafos 168 disappeared more rapidly than Irganox 1076 and 1010. The degradation products of polymer, such as acetic acid, propionic acid, 2-methyl-2-propanol and 2,2-dimethylpropanoic acid, were produced more in PP than PE, and the presence of antioxidants reduced their formation. On the other hand, 2,4-di-*tert*-butylphenol and 2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone were found as degradation products of antioxidants. PP films became fragile upon irradiation and even a high level of BHT could not protect, while the combination of three antioxidants was more effective. Coloration was more pronounced, and odors were stronger in the films containing BHT. In PS sheets, the antioxidants decreased only slowly and the degradation product was formed only in small amounts.

緒 言

食品包装材料は，それ自体の滅菌のために食品を入れない状態で放射線照射を受ける可能性がある。また，日本ではジャガイモの発芽防止のみであるが，国際的には実用化が進められている食品照射においても，包装材料は照射を受ける。

ガンマ線や電子線等の放射線照射により，包装材料，特にプラスチックは，ポリマー鎖の切断，クロスリンク，気体または低分子の分解物の生成，添加剤の分解等の化学的变化，表面の状態，ガス透過性，強度等の物理的变化など様々な変化が引き起こされることが報告されている^{1)~14)}。また，著者らも28種類の酸化防止剤及び紫外線吸収剤に対する照射影

響¹⁵⁾，市販プラスチック製品におけるγ線照射による添加剤や分解物の消長¹⁶⁾及び揮発性物質の生成¹⁷⁾について報告した。

本研究では，ポリエチレン，ポリプロピレン及びポリスチレンに汎用の酸化防止剤を添加してフィルムやシートを作成し，γ線照射による添加剤，揮発性物質及び分解物の消長，引っ張り強度，色調，臭気の変化を調べ，照射に対するポリマー及び添加剤の特性等を比較検討し報告する。

実験方法

1. 試薬

2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol (BHT), tetrakis [methylene-3-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane

(Irganox 1010): 東京化成工業(株)製

octadecyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate

(Irganox 1076): Aldrich 社製

tris (2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphite (Irgafos 168):
和光純薬工業(株)製

揮発性物質及び分解物標準品: 前報^{15), 16)} に同じ
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
水: MILLI-Q SP (Millipore 社製) により精製した超純水

2. 試料

ポリエチレンフィルム (厚さ 0.025 mm) 及びシート (厚さ 1.0 mm): (A) 無添加, (B) BHT 500 μ g/g, (C) BHT 2500 μ g/g, (D) BHT 500 μ g/g, Irganox 1076 及び Irgafos 168, 乳化剤としてステアリン酸カルシウム 各 1000 μ g/g, (E) D の 5 倍量

ポリプロピレンフィルム (厚さ 0.05 mm) 及びシート (厚さ 1.0 mm): Irganox 1076 の代わりに Irganox 1010 を使用したほかはポリエチレンと同じ

ポリスチレンシート (一般用ポリスチレン (GPPS) 及び耐衝撃性ポリスチレン (HIPS), 厚さ各 0.25 mm): (A) 無添加, (B) BHT 200 μ g/g, (C) BHT 1000 μ g/g, (D) BHT 200 μ g/g 及び Irganox 1076 500 μ g/g, (E) D の 5 倍量

3. ガンマ線照射

試料はバイアル瓶に密封し, 東京都立産業技術研究所 AL-TABLE 型⁶⁰Co-ガンマ線照射装置を用い, 照射線量 10, 30 及び 50 kGy, 照射線量率 5 kGy/h で照射した。

4. 装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): ガスクロマトグラフ HP5890 Series II plus, 質量分析計 5972 Series, データ処理装置 Vectra XM-2, 以上 Hewlett Packard 社製

ヘッドスペースサンブラ (HS): HP-7694, Hewlett Packard 社製

高速液体クロマトグラフ (HPLC): ポンプ LC-6A, 紫外可視分光検出器 SPD-6AV, システムコントローラー SCL-6B, 以上(株)島津製作所製

引っ張り試験機: AUTOGRAPH AG-20KNG (株)島津製作所製

ショットパー型打抜器: 東洋精機製作所製

5. 試験法

非照射及び照射試料のうち, 一部はバイアルに密封したままヘッドスペースサンブラに装着し, 気相を GC/MS に導入して揮発性物質を同定及び定量した。一部はバイアルから取り出し色調及び臭気を調べた後, 添加剤等測定用試験溶液を調製し, HPLC により添加剤の定量, GC/MS により分解物の同定及び定量を行った。また, ポリエチレン及びポリプロピレン製フィルムは, ショッター型打抜器 JIS 2 号でダンベル型に打ち抜き, 引っ張り試験を行った。

6. 添加剤等測定用試験溶液の調製

細切した試料 0.5 g を精秤し, シクロヘキサノン-2-プロパノール (1:1) 混液 10 ml を加え, 37°C のインキュベーター中で 16 時間浸漬後, ろ過して抽出液とした。この 5 ml を室素気流下約 0.2 ml に濃縮し, 50°C の温アセトニトリル約 4.5 ml を加え十分に攪拌した。室温まで放置後アセトニトリルで 5 ml に定容し, フィルターでろ過したのち試験溶液とした。

7. ヘッドスペースサンブラ操作条件

加熱温度: オープン 140°C, サンプルループ 150°C, トランスファーライン 160°C, 但しポリスチレンはオープン 60°C, サンプルループ 70°C, トランスファーライン 80°C

イベントタイム: 加熱時間 5 分間, 注入時間 0.5 分間, ヘッドスペース導入力: 1 ml

8. GC/MS 測定条件

①揮発性物質

カラム: キャピラリカラム 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: 45°C (5 min) $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 240°C

注入口温度: 200°C, インレット温度: 280°C

キャリアガス: ヘリウム, 1.35 ml/min

取り込みモード: SCAN (m/z 30 ~ 400)

②添加剤及び分解物

カラム: キャピラリカラム DB-1 (内径 0.25 mm, 長さ 5 m, 膜厚 0.1 μ m), J&W Scientific 社製

カラム温度: 50°C $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 300°C (10 min)

注入口温度: 250°C, インレット温度: 280°C

キャリアガス: ヘリウム, 3.0 ml/min

注入量: 1 μ l, モード: SCAN (m/z 40 ~ 700)

9. HPLC 測定条件

カラム: TSKgel ODS-80Ts (内径 4.6 mm, 長さ 250mm, 粒径 5 μ m), 東ソー(株)製

カラム温度：50℃

移動相：アセトニトリル-水 (6:4) → リニアグラジェント (13 min) → アセトニトリル (22 min)

流速：1.5 ml/min, 検出波長：225 nm

注入量：10 µl

10. 引っ張り試験条件

引っ張り速度：10 または 50 mm/min

測定項目：最大点荷重, 最大点伸び, 最大点応力, 破断点荷重, 破断点伸び, 破断点応力

実験結果及び考察

1. ポリエチレン

ポリエチレンフィルムの γ 線照射による添加剤, 揮発性物質等の含有量の消長を Table 1, 引っ張り試験及び官能試験の結果を Table 2 に示した。

添加剤無添加の試料 A では, 照射により 2-butanone, 2-propanol, 2-methyl-2-propanol, 酢酸, プロピオン酸等の揮発性物質が生成した。これらはポリエチレンポリマーの照射分解物と推定された。特に, 酢酸の生成量が高く, 照射時の酸味臭の原因物質と考えられた。

BHT のみを添加した試料 B 及び C では, BHT の残存量は照射線量の増加とともに大幅に減少した。また, A と同様のポリマー分解物が検出されたが, 酢酸及びプロピオン酸の生成量は BHT の添加により抑制され, 酸味臭も減少した。一方, 2-methyl-2-propanol や 2,2-dimethylpropanoic acid では増加がみられた。また新たに 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone の生成がみられた。Bourges ら^{13),14)} は Irganox 1010 の分解物として報告しているが, ここでは BHT の照射分解物と考えられる。

BHT のほかに Irganox 1076 及び Irgafos 168 を添加した試料 D 及び E でも, 照射により添加剤含有量の低下がみられたが, Irgafos 168 及び BHT の低下が著しく, Irganox 1076 は比較的安定であった。分解物では, 酢酸及びプロピオン酸の生成がさらに抑制され, E では生成がみられなかった。さらに 2-butanone 生成も抑制された。しかし, 2-methyl-2-propanol の生成量は無添加よりも高く, 酸化防止剤では抑制されなかった。そのほか 2,4-di-*tert*-butylphenol の生成がみられたが, Bourges ら^{13),14)} の報告と同様に Irgafos 168 の分解生成物と考えられた。また, DTBBQ の生成量が増加しており, BHT のほか

Irganox 1076 からも生成することが示唆された。パルミチン酸やステアリン酸が検出されたが, これは乳化剤として添加されたステアリン酸カルシウムに由来すると考えられるが, 照射時のみに検出された理由は不明である。

引っ張り強度については, この程度の照射線量では変化はみられなかった。一方, 添加剤含有量が最も高い E では非照射時に強度の低下がみられたが, 50 kGy 照射により強度が回復した。これは添加剤過多による強度の低下が, 照射による添加剤含有量の減少により回復したものと推測される。

さらに, 色調については, 無添加のものでは照射後も半透明のまま変化はみられなかったが, 酸化防止剤, 特に BHT を添加した試料では黄色味を帯び, 照射によりさらに黄色が強くなった。

また臭気についても, BHT を添加した試料では非照射, 照射ともに BHT 臭がした。30 kGy 以上の線量では焦げ臭, さらに無添加では酸味臭, BHT 量が高いと薬品臭がした。

ポリエチレンシートにおいてもフィルムとほぼ同様な結果が得られた (Table 3)。しかし, 揮発性物質の種類や生成量はフィルムよりもはるかに少なかった。これはシートの方が単位重量あたりの表面積が小さく空気との接触が少ないため, 酸化分解が抑えられたものと推察された。

2. ポリプロピレン

ポリプロピレンフィルムの γ 線照射による添加剤, 主な揮発性物質等の消長を Table 4, 引っ張り試験及び官能試験の結果を Table 5 に示した。

添加剤無添加の試料 A では, 照射により多数の揮発性物質が生成した。これらはポリプロピレンの照射分解物と考えられ, そのうち 2-pentanone, 4-methyl-2-pentanone, 2,4-pentanedione, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone 等はポリエチレンではみられなかった。またポリエチレンで検出された化合物についても, 生成量が数倍高かった。

BHT のみを添加した試料 B 及び C では, BHT が照射線量の増加とともに大きく減少した。さらに, A と同様のポリマー分解物が検出されたが, 2,4-pentanedione, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, 酢酸, プロピオン酸等は BHT 添加により生成が抑制された。しかし, 2-methyl-2-propanol, 2,2-dimethylpropanoic acid では生成量の増加がみられた。さらに, 2,6-di-

Table 1. Effect of Gamma Irradiation on Contents of Antioxidants and Other Chemicals in Polyethylene Films

試料	添加剤 添加量 (μ g/g)	照射 線量 (kGy)	残存量 (μ g/g)													その他	
			揮発性物質										酸化防止剤				
			BHT	1076	168	2-B	2-P	2M2P	AA	PA	22DPA	BA	24-DP	14DBB	DTBBQ	PaIA	SteA
A	無添加	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		10	nd	nd	0.34	nd	nd	2.30	0.40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		30	nd	nd	0.74	nd	0.18	13.12	1.46	nd	0.20	nd	nd	nd	nd	nd	
		50	nd	nd	0.25	0.31	0.56	14.33	1.81	0.05	0.23	nd	nd	nd	nd	nd	
B	BHT: 500	0	132	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		10	34	nd	nd	nd	0.23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		30	21	nd	0.91	nd	1.92	9.75	0.99	1.37	0.16	nd	nd	37	nd	nd	
		50	7	nd	0.47	nd	1.71	7.89	0.90	1.35	0.16	nd	nd	46	nd	nd	
C	BHT: 2500	0	562	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		10	180	nd	nd	nd	0.38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	39	nd	nd	
		30	37	nd	0.34	nd	2.15	4.57	0.53	1.42	nd	nd	nd	66	nd	nd	
		50	25	nd	0.19	nd	3.03	4.48	0.59	1.64	0.13	nd	nd	97	nd	nd	
D	BHT: 500 1076: 1000 168: 1000	0	235	804	598	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		10	52	563	33	nd	0.26	nd	nd	nd	nd	70	nd	nd	nd	nd	
		30	31	329	6	nd	0.39	2.03	0.30	nd	0.34	nd	40	nd	60	297	213
		50	32	36	nd	nd	0.14	2.96	2.45	0.35	1.14	nd	nd	45	159	808	731
E	BHT: 2500 1076: 5000 168: 5000	0	794	4151	3000	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		10	374	3692	2053	nd	0.37	nd	nd	nd	nd	75	nd	nd	nd	nd	nd
		30	170	3174	842	nd	nd	1.94	nd	nd	nd	75	nd	61	307	226	226
		50	61	981	518	nd	nd	1.61	nd	nd	nd	55	48	179	833	637	637

BHT, 1076 (Irganox 1076), 168 (Irgafos 168) 以上: nd < 5 μ g/g

2-B (2-butanone), 2-P (2-propanol), 2M2P (2-methyl-2-propanol), AA (acetic acid), PA (propionic acid), 22DPA (2,2-dimethylpropanoic acid),

BA (butanoic acid) 以上: nd < 0.05 μ g/g24-DP (2,4-di-*tert*-butylphenol), 14DBB (1,4-di-*tert*-butylbenzene), DTBBQ (2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone), PaLA (palmitic acid), SteA (stearic acid) 以上: nd < 20 μ g/g

Table 2. Effect of Gamma Irradiation on Tensile Strength, Color and Odor of Polyethylene Films

試料	添加剤 添加量 ($\mu\text{g/g}$)	照射 線量 (kGy)	引っ張り試験			官能試験	
			最大点 荷重 (mN)	最大点 伸び (mm)	破断の有無	色 調	臭 気
A	無添加	0	6,098	199	破断せず	半透明	無臭
		10	6,019	199	破断せず	半透明	無臭
		30	5,478	199	破断せず	半透明	やや焦げ臭
		50	5,350	199	破断せず	半透明	焦臭・酸味臭
B	BHT: 500	0	5,354	198	破断せず	やや黄色み	BHT 臭
		10	6,174	199	破断せず	黄色み	BHT 臭
		30	5,569	199	破断せず	黄色み	やや焦げ臭
		50	5,881	199	破断せず	淡黄色	やや焦げ臭
C	BHT: 2500	0	5,624	199	破断せず	やや黄色み	BHT 臭
		10	6,374	198	破断せず	黄色み	BHT 臭
		30	5,711	199	破断せず	黄色み	やや焦げ臭
		50	5,488	199	破断せず	淡黄色	薬品臭
D	BHT: 500 1076: 1000 168: 1000	0	5,946	199	破断せず	半透明	BHT 臭
		10	5,879	199	破断せず	黄色み	BHT 臭
		30	5,506	199	破断せず	黄色み	BHT 臭
		50	5,375	199	破断せず	淡黄色	やや焦げ臭
E	BHT: 2500 1076: 5000 168: 5000	0	4,359	155	破断	白色	BHT 臭
		10	3,419	126	破断	黄色み	BHT 臭
		30	3,323	123	破断	黄色み	BHT 臭
		50	5,384	198	破断せず	黄色	薬品臭

1076: Irganox 1076, 168: Irgafos 168

tert-butyl-1,4-benzoquinone の生成がみられたが、ポリエチレンの場合と同様に BHT の照射分解物と推定された。

BHT のほか Irganox 1010 及び Irgafos 168 を添加した試料 D 及び E では、含有量はいずれも照射により減少を示したが、Irgafos 168 の低下が最も顕著で、次いで BHT であり、Irganox 1010 は比較的安定であった。また、ポリマー分解物の 2,4-pentanedione, 酢酸, 酪酸の生成が大きく抑制された。そのほか 2,4-di-*tert*-butylphenol の生成がみられたが Irgafos 168 の分解生成物と推定された。また、DTBBQ の生成量の増加については、BHT だけでなく Irganox 1010 からも生成したためと考えられる。ポリエチレンと同様にパルミチン酸やステアリン酸が検出されたが、これも乳化剤として添加されたステアリン酸カルシウムに由来すると考えられる。

一方、引っ張り強度については、ポリエチレンと対照的に、 γ 線照射による大幅な強度低下がみられ

た。無添加及び BHT のみ添加では 10 kGy 照射ですでに破断が生じ、最大点伸びで数 mm とほとんど伸びることなく破断した。これはポリマー鎖が照射により切断され、脆弱になったためと考えられ、ポリプロピレンが照射に弱いことを明示している。これは BHT の大量添加でも抑制できなかったが、3種類の酸化防止剤を添加した D 及び E では 30 kGy まで破断はみられなかった。おそらく減少の大きい Irgafos 168 が、照射によるポリマー鎖の切断を抑制したものと推定された。

さらに、色調については、無添加のものでは照射後も半透明のまま変化はみられなかった。また、BHT を添加した試料では照射による黄変がみられたが、ポリエチレンと比較すると着色はわずかであった。さらに臭気については、いずれの試料も 50 kGy 照射で酸味臭がしたが、これは生成した酢酸によるものと推定された。焦げ臭、酸味臭とも酸化防止剤の添加により若干抑制された。また、BHT 添加

Table 3. Effect of Gamma Irradiation on Contents of Antioxidants and Other Chemicals, Color and Odor in Polyethylene Sheets

試料	添加剤 添加量 (μ g/g)	照射 線量 (kGy)	残存量 (μ g/g)										官能試験				
			酸化防止剤			揮発性物質				その他			色 調	臭 気			
			BHT	1076	168	2M2P	AA	PA	22DPA	24-DP	14DBB	DTBBQ			PaIA	SteA	
A	無添加	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	半透明	無臭	
		10	nd	nd	nd	0.05	0.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	半透明	無臭
		30	nd	nd	nd	0.04	1.48	0.39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	半透明	やや焦げ臭
		50	nd	nd	nd	0.19	1.67	0.39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	半透明	やや酸味臭
B	BHT: 500	0	140	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	やや黄色み	BHT 臭	
		10	50	nd	nd	0.19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	黄色み	BHT 臭
		30	40	nd	nd	0.42	0.48	0.13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	黄色み	やや焦げ臭
		50	nd	nd	nd	0.42	0.86	0.28	nd	40	nd	nd	nd	nd	nd	黄褐色	薬品臭
C	BHT: 2500	0	600	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	やや黄色み	BHT 臭	
		10	270	nd	nd	0.22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	49	nd	nd	黄色み	BHT 臭
		30	265	nd	nd	0.71	nd	nd	nd	nd	nd	17	nd	nd	nd	黄色	やや焦げ臭
		50	60	nd	nd	0.76	nd	nd	0.05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	やや黄色み	薬品臭
D	BHT: 500 1076: 1000 168: 1000	0	290	768	623	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	半透明	BHT 臭	
		10	65	694	654	0.40	nd	nd	nd	98	nd	34	nd	nd	nd	黄色み	BHT 臭
		30	33	436	20	1.59	nd	nd	0.15	130	nd	34	nd	nd	nd	黄色み	やや焦げ臭
		50	19	41	nd	1.75	nd	nd	0.26	72	35	43	126	nd	nd	淡黄色	やや焦げ臭
E	BHT: 2500 1076: 5000 168: 5000	0	1627	4070	2832	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	半透明	BHT 臭	
		10	1310	3869	1527	0.44	nd	nd	nd	315	nd	73	nd	nd	nd	半透明	BHT 臭
		30	908	3619	843	0.96	nd	nd	nd	463	nd	46	nd	nd	nd	黄色	やや焦げ臭
		50	277	3183	517	1.08	nd	nd	0.05	468	135	80	560	444	nd	黄色	やや焦げ臭

BHT, 1076 (Irganox 1076), 168 (Irganox 168) 以上 $\text{nd} < 5 \mu\text{g/g}$ 2M2P (2-methyl-2-propanol), AA(acetic acid), PA(propionic acid), 22DPA (2,2-dimethylpropanoic acid) 以上 $\text{nd} < 0.05 \mu\text{g/g}$ 24-DP (2,4-di-*tert*-butylphenol), 14DBB (1,4-di-*tert*-butylbenzene), DTBBQ (2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone), PalA(palmitic acid), SteA (stearic acid) 以上 $\text{nd} < 20 \mu\text{g/g}$

Table 4. Effect of Gamma Irradiation on Contents of Antioxidants and Other Chemicals in Polypropylene Films

試料	添加剤 添加量 ($\mu\text{g/g}$)	照射 線量 (kGy)	残存量 ($\mu\text{g/g}$)																	
			揮発性物質														その他			
			添加剤			揮発性物質														
			BHT	1010	168	2-P	4M2P	24-P	4H4M2P	2M2P	AA	PA	BA	2MPA	22DPA	24-DP	DTBBQ	PaIA	SteA	
A	無添加	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		10	nd	nd	nd	0.09	0.08	8.13	0.22	1.18	39.66	1.17	0.21	0.14	0.37	nd	nd	nd	nd	nd
		30	nd	nd	nd	1.11	1.95	9.68	1.72	2.09	58.15	1.29	0.24	0.44	0.22	nd	nd	nd	nd	nd
		50	nd	nd	nd	1.15	2.89	5.34	4.18	3.90	55.56	1.26	0.26	0.47	0.11	nd	nd	nd	nd	nd
B	BHT: 500	0	260	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		10	81	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.05	2.35	0.32	nd	nd	0.14	nd	41	nd	nd	nd
		30	70	nd	nd	0.14	nd	2.62	nd	6.78	24.63	0.85	0.17	nd	1.51	nd	98	nd	nd	nd
		50	28	nd	nd	0.81	1.65	5.75	1.47	8.47	41.79	1.58	0.29	0.48	3.35	nd	63	nd	nd	nd
C	BHT: 2500	0	1329	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		10	1042	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4.48	1.56	0.26	nd	nd	0.14	nd	58	nd	nd	nd
		30	727	nd	nd	0.05	nd	0.15	nd	5.86	15.92	0.57	0.11	nd	0.58	nd	81	nd	nd	nd
		50	262	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7.92	10.60	0.68	nd	nd	1.01	nd	164	nd	nd	nd
D	BHT: 500 1010: 1000 168: 1000	0	316	767	623	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		10	132	438	nd	nd	nd	nd	nd	2.09	0.61	nd	nd	nd	0.10	83	40	nd	nd	nd
		30	67	222	nd	nd	nd	nd	0.22	nd	8.11	8.92	0.53	0.10	nd	1.00	95	79	439	327
		50	51	15	nd	0.09	nd	0.98	nd	10.57	20.20	1.15	0.20	0.18	3.06	76	203	801	681	
E	BHT: 2500 1010: 5000 168: 5000	0	1428	4152	3128	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		10	1142	3996	1806	nd	nd	nd	nd	2.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	466	44	403	310
		30	809	3363	282	nd	nd	nd	nd	7.19	0.70	nd	nd	nd	nd	0.22	464	127	615	596
		50	492	2853	nd	nd	nd	nd	nd	6.64	1.98	nd	nd	nd	0.50	709	190	1336	1060	

BHT, 1010 (Irganox 1010), 168(Irgafos 168) 以上 $\text{nd} < 5 \mu\text{g/g}$
 2-P(2-pentanone), 4M2P(4-methyl-2-pentanone), 24-P (2,4-pentanedione), 4H4M2P (4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 2M2P (2-methyl-2-propanol), AA (acetic acid),
 PA (propionic acid), BA (butanoic acid), 2MPA (2-methylpropanoic acid), 22DPA (2,2-dimethylpropanoic acid) 以上 $\text{nd} < 0.05 \mu\text{g/g}$
 24-DP (2,4-di-*tert*-butylphenol), DTBBQ (2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone), PalA (palmitic acid), SteA (stearic acid) 以上 $\text{nd} < 20 \mu\text{g/g}$

Table 5. Effect of Gamma Irradiation on Tensile Strength, Color and Odor of Polypropylene Films

試料	添加剤 添加量 (μ g/g)	照射 線量 (kGy)	引っ張り試験			官能試験	
			最大点 加重 (N)	最大点 伸び (mm)	切断の有無	色 調	臭 気
A	無添加	0	12,670	199.7	切断せず	半透明	無臭
		10	12,132	2.1	切断	半透明	無臭
		30	7,851	0.6	切断	半透明	焦げ臭
		50	5,974	0.4	切断	半透明	酸味臭
B	BHT: 500	0	15,560	199.6	切断せず	半透明	BHT 臭
		10	12,108	157.6	切断	半透明	無臭
		30	11,940	2.4	切断	やや黄色み	焦げ臭
		50	11,600	2.5	切断	半透明	酸味臭
C	BHT: 2500	0	14,930	199.6	切断せず	半透明	強い BHT 臭
		10	13,340	2.5	切断	半透明	微臭
		30	13,198	2.5	切断	やや黄色み	焦げ臭
		50	13,795	2.4	切断	黄色み	酸味臭
D	BHT: 500 1010: 1000 168: 1000	0	14,023	199.7	切断せず	半透明	BHT 臭
		10	13,223	199.3	切断せず	半透明	微臭
		30	12,953	199.5	切断せず	やや黄色み	微臭
		50	10,238	2.6	切断	黄色み	やや酸味臭
E	BHT: 2500 1010: 5000 168: 5000	0	14,015	199.4	切断せず	半透明	強い BHT 臭
		10	12,245	199.5	切断せず	半透明	無臭
		30	13,307	196.8	切断せず	やや黄色み	微臭
		50	10,708	2.7	切断	黄色み	やや酸味臭

1010 (Irganox 1010), 168 (Irgafos 168)

試料における BHT 臭は照射により消失した。

ポリプロピレンシートの結果を Table 6 に示した。添加剤の減少はフィルムよりやや緩やかで、生成した揮発性物質の種類や生成量もフィルムより少なく、数分の一程度であった。ポリエチレンと同様に、シートの方が単位重量あたりの表面積が小さいため、酸化分解を受けにくいものと推察された。

3. ポリスチレン

ポリスチレンのうち、GPPS シートの γ 線照射による添加剤、揮発性物質等の含有量、官能検査の結果を Table 7 に示した。

添加剤無添加の試料 A では、照射によりポリスチレンの照射分解物と考えられる 2-methyl-2-propanol 及び酢酸が検出されたが、その他の分解物は見られず、生成物の種類、量ともポリエチレンやポリプロピレンと比較して極めて少なかった。

一方、酸化防止剤を添加した試料では、照射によりその分解物である 2,4-di-*tert*-butylphenol や 2,6-di-

tert-butyl-1,4-benzoquinone の生成がみられたが、ポリマー分解物の生成等にはほとんど影響はみられなかった。

また、いずれの非照射試料でも、ポリスチレンの原料であるエチルベンゼン及びスチレンが検出されたが、照射によりこれらの含有量の低下がみられた。すなわち、照射により架橋が生じ、遊離のエチルベンゼンやスチレンが減少したことが示唆された。そのほか、スチレンダイマー及びトリマーも検出されたが、 γ 線照射による増加も減少もみられなかった。

照射による色調や臭気の変化も、ポリエチレンやポリプロピレンに比べて極めて少なく、50 kGy でやや臭気に変化が見られる程度であった。

次に、HIPS ポリスチレンシートについても検討を行った (Table 8)。GPPS とほぼ同様の結果が得られたが、酸化防止剤の減少はさらに少なく、色調の変化はほとんどみられず、臭気の変化もわずかであっ

Table 6. Effect of Gamma Irradiation on Contents of Antioxidants and Other Chemicals, Color and Odor in Polypropylene Sheets

試料	添加剤 添加量 ($\mu\text{g/g}$)	照射 線量 (kGy)	残存量 ($\mu\text{g/g}$)										官能試験					
			添加剤		揮発性物質							その他			色	調	臭	気
			BHT	1010	168	4M2P	24-P	4H4M2P	2M2P	AA	PA	22DPA	24-DP	DTBQ				
A	無添加	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	無臭
		10	nd	nd	nd	0.13	2.32	nd	0.23	14.28	0.56	nd	nd	nd	nd	nd	nd	微臭
		30	nd	nd	nd	0.07	1.65	0.07	0.34	13.81	0.45	0.06	nd	nd	358	117	nd	酸味臭
		50	nd	nd	nd	nd	1.76	0.38	0.63	14.54	0.57	0.09	nd	nd	206	nd	nd	やや酸味臭
B	BHT: 500	0	269	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BHT 臭
		10	133	nd	nd	nd	nd	nd	0.66	1.22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	やや焦げ臭
		30	69	nd	nd	nd	nd	nd	1.51	3.85	0.32	0.28	nd	36	nd	nd	nd	やや焦げ臭
		50	27	nd	nd	nd	0.42	nd	1.68	8.22	0.48	0.75	nd	45	nd	nd	nd	酸味臭
C	BHT: 2500	0	1560	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	強い BHT 臭
		10	1324	nd	nd	nd	nd	nd	1.45	0.45	nd	0.06	nd	93	nd	nd	nd	微臭
		30	1201	nd	nd	nd	nd	nd	2.22	1.24	0.13	0.10	nd	36	nd	nd	nd	やや焦げ臭
		50	926	nd	nd	nd	nd	nd	1.94	2.67	0.31	0.30	nd	61	nd	nd	nd	やや酸味臭
D	BHT: 500 1010: 1000 168: 1000	0	346	555	491	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BHT 臭
		10	130	286	nd	nd	nd	nd	0.99	nd	nd	nd	120	43	nd	nd	nd	微臭
		30	64	204	nd	nd	nd	nd	2.02	0.90	nd	0.16	183	41	366	211	nd	やや焦げ臭
		50	36	29	nd	nd	nd	nd	1.43	1.55	0.29	0.29	216	61	447	292	nd	やや酸味臭
E	BHT: 2500 1010: 5000 168: 5000	0	1734	3779	3491	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	強い BHT 臭
		10	1764	2220	1351	nd	nd	nd	1.14	nd	nd	nd	478	44	255	229	nd	無臭
		30	1617	2286	1141	nd	nd	nd	2.78	0.17	nd	0.10	464	73	541	352	nd	やや焦げ臭
		50	659	1791	322	nd	nd	nd	2.31	0.46	nd	0.21	1330	127	1197	959	nd	やや酸味臭

BHT, 1010 (Irganox 1010), 168 (Irganox 168) 以上 $\text{nd} < 5 \mu\text{g/g}$

4M2P (4-methyl-2-pentanone), 24-P (2,4-pentanedione), 4H4M2P(4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 2M2P (2-methyl-2-propanol), AA (acetic acid), PA (propionic acid),

22DPA(2,2-dimethylpropanoic acid) 以上 $\text{nd} < 0.05 \mu\text{g/g}$ 24-DP (2,4-di-*tert*-butylphenol), DTBBQ (2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone), PaIA (palmitic acid), SteA (stearic acid) 以上 $\text{nd} < 20 \mu\text{g/g}$

Table 7. Effect of Gamma Irradiation on Contents of Antioxidants and Other Chemicals, Color and Odor in General Purpose Polystyrene (GPPS) Sheets

試料	添加剤 添加量 ($\mu\text{g/g}$)	照射 線量 (kGy)	残存量 ($\mu\text{g/g}$)								官能試験	
			添加剤		原料		揮発性物質		その他		色 調	臭 気
			BHT	1076	EB	ST	2M2P	AA	24-DP	DTBBQ		
A	無添加	0	nd	nd	1.33	8.61	nd	nd	nd	nd	無色透明	無臭
		10	nd	nd	1.51	8.40	nd	nd	nd	nd	無色透明	無臭
		30	nd	nd	1.07	6.18	0.16	0.08	nd	nd	無色透明	微臭
		50	nd	nd	0.58	3.17	0.06	0.32	nd	nd	無色透明	香ばしい
B	BHT: 200	0	127	nd	0.80	6.03	nd	nd	nd	nd	無色透明	無臭
		10	97	nd	1.07	6.97	nd	nd	nd	nd	無色透明	微臭
		30	82	nd	0.86	5.46	0.14	nd	nd	nd	無色透明	微臭
		50	63	nd	0.41	2.83	0.20	0.20	nd	33	無色透明	酸味臭
C	BHT: 1000	0	521	nd	0.80	6.73	nd	nd	nd	nd	無色透明	BHT 臭
		10	456	nd	1.07	7.21	nd	nd	nd	nd	無色透明	微臭
		30	442	nd	0.86	5.18	0.14	nd	nd	nd	無色透明	微臭
		50	366	nd	0.41	3.35	0.22	0.11	38	58	無色透明	酸味臭
D	BHT: 200 1076: 500 168: 1000	0	91	400	1.00	7.17	nd	nd	nd	nd	無色透明	無臭
		10	79	331	0.99	6.50	nd	nd	nd	nd	無色透明	微臭
		30	69	286	0.78	5.18	0.16	0.06	nd	nd	無色透明	微臭
		50	56	224	0.37	2.56	0.30	0.11	nd	39	やや黄色み	香ばしい
E	BHT: 1000 1076: 2500 168: 5000	0	584	2128	1.00	6.83	nd	nd	nd	nd	無色透明	BHT 臭
		10	514	1882	0.96	6.07	nd	nd	nd	nd	無色透明	微臭
		30	487	1877	0.81	4.84	0.22	nd	nd	50	無色透明	微臭
		50	445	1741	0.45	2.85	0.31	0.28	37	72	やや黄色み	香ばしい

BHT, 1076 (Irganox 1076) 以上 $\text{nd} < 5 \mu\text{g/g}$ EB (ethylbenzene), ST (styrene), 2M2P (2-methyl-2-propanol), AA (acetic acid) 以上 $\text{nd} < 0.05 \mu\text{g/g}$ 24-DP (2,4-di-*tert*-butylphenol), DTBBQ (2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone) 以上 $\text{nd} < 20 \mu\text{g/g}$

た。全ての試料で照射時に検出されたパルミチン酸及びステアリン酸については、おそらく HIPS に混合されたゴムに滑剤のパルミチン酸アミドやステアリン酸アミド、ステアリン酸カルシウムなどが添加されており、これらが照射により分解してパルミチン酸やステアリン酸を生成したものと推測された。

結 論

酸化防止剤である BHT, Irganox 1076, Irgafos168 及び Irganox 1010 を添加したポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレン製のフィルムまたはシートを用い、 γ 線照射による添加剤、ポリマー及び添加剤分解物、モノマー等の変動、引っ張り強度、色調や臭気の変化等を調べた。

その結果、3種類のポリマーの中ではポリスチレンが照射に対して最も安定であり、一方ポリプロピ

レンは分解物の生成も多く、また引っ張り強度の低下も著しかった。また、ポリエチレンはポリプロピレンよりも安定であったが、BHT 添加時の照射による黄変は最も著しかった。

ポリマー分解物のうち、酢酸、プロピオン酸、2-butanone, 2,4-pentanedione 等の生成は酸化防止剤の添加により抑制され、ポリプロピレンの引っ張り強度の低下も、Irgafos 168 等の添加により改善された。

一方、添加された酸化防止剤は照射により減少したが、Irganox 1076 や Irganox 1010 よりも BHT や Irgafos 168 の減少が著しく、これらは照射によりポリマー中に生成したラジカル等との反応性が高いことが示唆された。また、これらの添加剤の照射分解物である 2,4-di-*tert*-butylphenol, 1,4-di-*tert*-butylbenzene, 2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone も検出された。

Table 8. Effect of Gamma Irradiation on Contents of Antioxidants and Other Chemicals, Color and Odor in High-Impact Polystyrene (HIPS) Sheets

試料	添加剤 添加量 ($\mu\text{g/g}$)	照射 線量 (kGy)	残存量 ($\mu\text{g/g}$)										官能検査	
			添加剤		原料		揮発性物質		その他				色	調 臭 気
			BHT	1076	EB	ST	2M2P	AA	24-DP	DTBBQ	PalA	SteA		
A	無添加	0	nd	nd	1.10	6.58	nd	nd	nd	nd	nd	nd	白色	無臭
		10	nd	nd	1.17	6.52	nd	nd	nd	nd	936	1003	白色	微臭
		30	nd	nd	1.05	6.05	0.11	0.20	nd	nd	1039	1062	白色	微臭
		50	nd	nd	0.62	3.94	0.18	0.34	nd	nd	1583	1696	白色	微臭
B	BHT: 200	0	199	nd	1.17	7.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	白色	無臭
		10	147	nd	1.33	7.37	nd	nd	nd	nd	1018	1101	白色	微臭
		30	146	nd	1.01	5.91	0.17	nd	nd	nd	1308	1259	白色	微臭
		50	108	nd	0.70	4.01	0.29	0.16	41	41	1467	1555	白色	微臭
C	BHT: 1000	0	601	nd	1.14	6.73	nd	nd	nd	nd	nd	nd	白色	BHT 臭
		10	538	nd	1.41	7.64	nd	nd	nd	nd	1039	1141	白色	微臭
		30	580	nd	1.23	6.90	0.10	nd	nd	nd	1124	1198	白色	微臭
		50	420	nd	0.70	4.04	0.33	0.07	36	52	1517	1533	白色	微臭
D	BHT: 200 1076: 500 168: 1000	0	137	495	1.14	6.91	nd	nd	nd	nd	nd	nd	白色	無臭
		10	118	494	1.51	7.97	nd	nd	nd	nd	1185	1246	白色	微臭
		30	108	452	1.42	7.51	0.18	nd	nd	nd	1034	1072	白色	微臭
		50	100	407	0.62	3.93	0.17	nd	37	39	1644	1668	白色	微臭
E	BHT: 1000 1076: 2500 168: 5000	0	756	2210	1.01	6.22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	白色	BHT 臭
		10	717	2069	1.46	7.80	0.07	nd	nd	39	1070	1119	白色	微臭
		30	705	1942	1.05	6.03	0.32	nd	nd	40	541	1214	白色	微臭
		50	643	1990	0.61	3.62	0.68	nd	36	52	1197	1592	白色	微臭

BHT, 1076 (Irganox 1076) 以上 $\text{nd} < 5 \mu\text{g/g}$ EB (ethylbenzene), ST (styrene), 2M2P (2-methyl-2-propanol), AA (acetic acid) 以上 $\text{nd} < 0.05 \mu\text{g/g}$ 24-DP (2,4-di-*tert*-butylphenol), DTBBQ (2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone), PalA (palmitic acid), SteA (stearic acid) 以上 $\text{nd} < 20 \mu\text{g/g}$

今回の結果からはポリスチレンが最も安定であることが示されたが、これは Bersh による評価⁴⁾とも一致する。但し、Kilcast ら¹²⁾は照射した HIPS から低分子照射分解物が溶出する可能性があることを報告しており確認が必要である。一方、ポリエチレン及びポリプロピレンについては、照射分解物のなかに特に有害性が問題となる化合物は見いだされておらず、また酸化防止剤の添加により、分解物の生成をかなり抑えることが可能であった。

以上により、これらのプラスチックは、材質、添加剤等を十分に考慮した製品設計により、 γ 線照射に対応可能であると考えられた。

文 献

- 1) N. Chuaqui-Offermanns: *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 1005-1007, (1989).
- 2) R. Buchalla, C. Schuttler and K. W. Bogl: *J. Food Protect.*, **56**, 991-997, (1993).
- 3) R. Buchalla, C. Schuttler and K. W. Bogl: *J. Food Protect.*, **56**, 998-1005, (1993).
- 4) C. F. Bersch: *Modern Packaging*, **32**, 117-168, (1959).
- 5) K. Azuma, T. Hirata *et al.*: *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 855-860, (1983).
- 6) K. Azuma, Y. Tanaka *et al.*: *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2003-2008, (1984).
- 7) K. Azuma, H. Tsunoda *et al.*: *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2009-2015, (1984).
- 8) D. W. Allen, D. A. Leathard and C. Smith: *Chem. Ind. (London)*, 198-199, (1987).
- 9) D. W. Allen, D. A. Leathard and C. Smith: *Chem. Ind. (London)*, 854-855, (1987).
- 10) D. W. Allen, D. A. Leathard *et al.*: *Food add. cont.*, **5**

- suppl*, 433, (1988).
- 11) D. W. Allen, D. A. Leathard *et al.*: *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 461-465, (1991).
- 12) D. Kilcast: Food irradiation and the Chemist, The Royal Society of Chemistry, 140-152, (1990).
- 13) F. Bourges, G. Bureau and B. Pascat: *Packag Technol. Sci.*, **3**, 197-204, (1992).
- 14) F. Bourges, G. Bureau and B. Pascat: *Packag Technol. Sci.*, **3**, 205-209, (1992).
- 15) 河村葉子, 三浦麻記子, 三浦由希子, 山田 隆: *食品照射*, **33**, 1-9, (1998).
- 16) 河村葉子, 左山佳代, 山田 隆: *食品照射*, **35**, 7-14, (2000).
- 17) 河村葉子, 左山佳代, 山田 隆: *食品照射*, **35**, 15-22, (2000).
- (2003 年 6 月 9 日受理)