報 文

HPLC によるポリエチレン中の酸化防止剤及び
紫外線吸収剤の一斉分析法

(平成 8 年 2 月 26 日受理)

河村 葉子^{*1} 三浦麻記子^{*1} 杉田たき子^{*1}
山田 隆^{*1} 武田明治^{*2}Simultaneous Determination of Antioxidants and Ultraviolet
Stabilizers in Polyethylene by HPLCYoko KAWAMURA^{*1}, Makiko MIURA^{*1}, Takiko SUGITA^{*1}
Takashi YAMADA^{*1} and Mitsuharu TAKEDA^{*2}(*¹National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan;*²Nihon University: 3-34-1, Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan)

A simple and simultaneous determination method was developed for 18 kinds of antioxidants and 10 kinds of ultraviolet stabilizers in polyethylene. Additives were extracted with a mixed solution of cyclohexane and 2-propanol (1 : 1) by soaking overnight at 37°C and purified by concentration and redissolution in warm acetonitrile. They were then analyzed by reversed-phase HPLC with UV detection at 225 nm. The mobile phase was a linear gradient from 3 : 2 acetonitrile-water to acetonitrile. The recoveries of 28 kinds of additives fortified at 20 and 100 µg/g in polyethylene flakes ranged from 86.8~127.0% and 70.4~93.6%, respectively. The limits of quantitation were 2.0~10.0 µg/g for each additive in polyethylene.

(Received February 26, 1996)

Key words: 高速液体クロマトグラフィー HPLC; ポリエチレン polyethylene; 酸化防止剤 antioxidant; 紫外線吸収剤 ultraviolet stabilizer; プラスチック添加剤 plastic additive

緒 言

ポリエチレンは、軽く、耐溶媒性があり、水蒸気透過性が少なく、成形加工性が良好でしかも安価であるなど多くの特性がある。そのため、ポリ袋、ラップフィルム、調味料容器、密閉容器、まな板、食品の包装材など、食品用器具・容器包装に広く用いられている。

これらのポリエチレン製品には、製造時或使用時の熱、光、酸素などによる劣化を防止するため、しばしば酸化防止剤及び紫外線吸収剤が添加される。ポリオレフィン等衛生協議会では、食品用ポリエチレン製品の安全性を確保するために自主基準を作成しており、使用してもよい添加剤をポジティブリストとして定めてい

る¹⁾。

酸化防止剤には、ラジカルを捕捉するフェノール系及びアミン系の一次酸化防止剤、生成した過酸化物を不活性化させる硫黄系及びリン系の二次酸化防止剤がある。ポリエチレン用としてポジティブリストに収載されているのは、フェノール系 21 種類、リン系 7 種類、アミン系 3 種類、硫黄系 3 種類の合計 34 種類である。これらの化合物の分子量は約 200~1,200 と広範であり、化学的性質にも大きな差異がある。

紫外線吸収剤は、紫外線を吸収してそのエネルギーをプラスチックの劣化を引き起こさない熱エネルギーに変換して放出する。ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系などがあり、ベンゾトリアゾール系の使用が多い。ポジティブリストには 12 種類が収載されている。

^{*1} 国立衛生試験所: 〒158 東京都世田谷区上用賀 1-18-1^{*2} 日本大学農獣医学部: 〒154 東京都世田谷区下馬 3-34-1

Table 1. List of Investigated Additives

No.	Common name ^{a)}	Chemical name	Molecular weight	Classification ^{b)}	Positive list No.
1	Cyasorb UV-24	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	244	UV	A7-2
2	BHA	Butyl hydroxy anisole	180	Phenol	—
3	Ionox 100	4-Hydroxymethyl-2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	236	Phenol	A6-1-2
4	Seesorb 101	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone	228	UV	A7-1
5	Tinuvin P	2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole	225	UV	A7-6
6	Yoshinox SR	4,4'-Thiobis(3-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)	359	Phenol	A6-2-5
7	Seesorb 202	4- <i>tert</i> -Butylphenylsalicylate	270	UV	A7-4
8	BHT	Butyl hydroxy toluene	220	Phenol	A6-1-1
9	Noclizer M-17	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-ethylphenol	234	Phenol	A6-1-3
10	Yoshinox 2246R	2,2'-Methylenebis(4-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)	341	Phenol	A6-2-1
11	Naugard XL-1	2,2'-Oxamidobis[ethyl-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy-phenyl)propionate]	697	Phenol	A6-2-11
12	Topanol CA	1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5- <i>tert</i> -butylphenyl)butane	545	Phenol	A6-3-1
13	Yoshinox 425	2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)	369	Phenol	A6-2-2
14	Cyanox 1790	1,3,5-Tris(4- <i>tert</i> -butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1 <i>H</i> , 3 <i>H</i> , 5 <i>H</i>)-trione	700	Phenol	A6-5-2
15	Cyasorb UV 531	2-Hydroxy-4- <i>n</i> -octabenzophenone	326	UV	A7-3
16	Ionox 220	4,4'-Methylenebis(2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol)	425	Phenol	A6-2-3
17	Ionox 129	2,2'-Ethylidenebis(4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol)	439	Phenol	A6-2-12
18	Nonflex CBP	2,2'-Methylenebis[6-(1-methylcyclohexyl)- <i>p</i> -cresol]	420	Phenol	A6-4-4
19	Tinuvin 326	2-(2'-Hydroxy-3'- <i>tert</i> -butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole	315	UV	A7-8
20	Tinuvin 120	2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenyl-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzoate	430	UV	A7-5
21	Irganox 3114	1,3,5-Tris(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzyl)-s-triazine-2,4,6-(1 <i>H</i> , 3 <i>H</i> , 5 <i>H</i>)-trione	784	Phenol	A6-5-1
22	Uvitex OB	2,5-Bis(5'- <i>tert</i> -butyl-2'-benzoxazolyl)thiophene	431	UV	A7-10
23	Tinuvin 327	2-(2'-Hydroxy-3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole	361	UV	—
24	Tinuvin 328	2-(2'-Hydroxy-3',5'-di- <i>tert</i> -amylphenyl)benzotriazole	334	UV	A7-7
25	Irganox 1010	Tetrakis[methylene-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]	1178	Phenol	A6-4-2
26	Irganox 1330	1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy-benzyl)benzene	776	Phenol	A6-4-1
27	Irganox 1076	Octadecyl-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyhydrocinnamate	521	Phenol	A6-1-5
28	Irgafos 168	Tris(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphite	647	Phosph	A4-6

^{a)} Common name or trade name^{b)} Phenol: Phenolic antioxidant, Phosph: Phosphoric antioxidant, UV: UV stabilizer

これらの酸化防止剤及び紫外線吸収剤は、一般に数種類が併用され、ポリマーの 0.01～3% 程度添加される。しかし、食品衛生法では、乳及び乳製品用のポリエチレンについては、これらの添加剤を使用してはならないと定めているが、それ以外のポリエチレンについては添加剤の規定はない²⁾。また、ポリエチレン製品中の残存量に関する報告は少なく、一方、分析法の報告されてい

ない酸化防止剤及び紫外線吸収剤も多い。

ポリオレフィン中の酸化防止剤の分析法としては、TLC^{3)～5)}、GC^{6)～10)}、HPLC^{9), 11)～16)}、超臨界クロマトグラフィー (SFC)^{17), 18)} などの報告がある。また、紫外線吸収剤については HPLC による分析が報告されている¹⁹⁾。

そこで、ポリエチレン中の 28 種類の酸化防止剤及び

Fig. 1. High performance liquid chromatogram of 28 kinds of additives

1: Cyasorb UV-24, 2: BHA, 3: Ionox 100, 4: Seesorb 101, 5: Tinuvin P, 6: Yoshinox SR, 7: Seesorb 202, 8: BHT, 9: Noclizer M-17, 10: Yoshinox 2246R, 11: Naugard XL-1, 12: Topanol CA, 13: Yoshinox 425, 14: Cyanox 1790, 15: Cyasorb UV 531, 16: Ionox 220, 17: Ionox 129, 18: Nonflex CBP, 19: Tinuvin 326, 20: Tinuvin 120, 21: Irganox 3114, 22: Uvitex OB, 23: Tinuvin 327, 24: Tinuvin 328, 25: Irganox 1010, 26: Irganox 1330, 27: Irganox 1076, 28: Irgafos 168, 10 $\mu\text{g/ml}$ of each

紫外線吸収剤について、試験溶液の調製法及びHPLCによる測定法の検討を行い、一斉分析法を確立したので報告する。

実験方法

1. 試料

無添加ポリエチレンペレット：添加剤を加えずに製造されたポリエチレン樹脂、樹脂製造者より供与を受けた。

添加ポリエチレンシート：無添加ポリエチレンペレットに、測定が容易なように数群に分けた添加剤を、それぞれ材質あたり 100 $\mu\text{g/g}$ 加えて 130°C で練り込んだ後、160°C でプレスして厚さ 0.5 mm のシートに成形した ((株)大日本樹脂研究所に依頼)。

2. 試薬

添加剤標準品：フェノール系酸化防止剤 17 種類、リン系酸化防止剤 1 種類、紫外線吸収剤 10 種類の合計 28 種類 (Table 1), 東京化成工業(株)製, Aldrich 社製, Ciba-Geigy 社製など

添加剤標準溶液：各添加剤は 100 mg を精ひょうした。Tinuvin P, Tinuvin 326, Tinuvin 328, Irganox

1330 はクロロホルムに溶解し, Ionox 129, Nonflex CBP, Tinuvin 120, Uvitex OB, Tinuvin 327, Tinuvin 328, Irgafos 168 はクロロホルム 1 ml に溶解した後アセトンで、他はアセトンで溶解し、いずれも 100 ml に定容して各添加剤標準原液 (1 mg/ml) とした。各添加剤標準原液は、アセトンで希釈して各濃度の添加剤標準溶液とした。

シクロヘキサン、2-プロパノール、MeCN: 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を用いた。

フィルター: サンプルアップ LCR13-LH, 孔径 0.5 μm , 直径 13 mm, Millipore 社製

3. 装置及び器具

小型粉砕器: サンプルミル SK-M3, 協立理工(株)製
超音波発生装置: Bransonic Ultrasonic Cleaner 2200, Branson 社製

恒温チャンバー: ST-120, タバイエスベック(株)製

インキュベーター: CFH-300, トミー工業(株)製

高速液体クロマトグラフ: ポンプ LC-6A, 紫外可視

Table 2. Retention Times and Detection Limits of Additives

No.	Additives	Retention time (min)	Detection limit ($\mu\text{g/ml}$)
1	Cyasorb UV-24	4.5	0.01
2	BHA	4.9	0.01
3	Ionox 100	5.7	0.01
4	Seesorb 101	6.5	0.01
5	Tinuvin P	9.0	0.01
6	Yoshinox SR	10.1	0.05
7	Seesorb 202	11.2	0.1
8	BHT	11.7	0.05
9	Noclizer M-17	12.6	0.05
10	Yoshinox 2246R	12.7	0.05
11	Naugard XL-1	13.3	0.05
12	Topanol CA	13.8	0.05
13	Yoshinox 425	14.1	0.05
14	Cyanox 1790	14.5	0.05
15	Cyasorb UV 531	15.2	0.01
16	Ionox 220	16.1	0.05
17	Ionox 129	16.2	0.01
18	Nonflex CBP	16.3	0.1
19	Tinuvin 326	16.5	0.01
20	Tinuvin 120	16.8	0.05
21	Irganox 3114	17.6	0.05
22	Uvitex OB	17.8	0.01
23	Tinuvin 327	18.2	0.01
24	Tinuvin 328	18.5	0.01
25	Irganox 1010	21.2	0.5
26	Irganox 1330	22.7	0.1
27	Irganox 1076	28.9	0.5
28	Irgafos 168	32.4	0.5

分光検出器 SPD-6AV, システムコントローラー SCL-6B, データ処理装置 クロマトパック C-R6A 以上(株) 島津製作所製

4. HPLC 測定条件

カラム: TSKgel ODS-80Ts (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 $5\mu\text{m}$), 東ソー(株)製

ガードカラム: TSKguardgel ODS-80Ts (内径 3.2 mm, 長さ 15 mm), 東ソー(株)製

カラム温度: 50°C

移動相: 開始時は MeCN-水 (6:4), リニアグラジエントで 13 分後に MeCN 100% とし, 更に 22 分間 MeCN 100% で溶出した。

流速: 1.5 ml/min

検出波長: 225 nm

注入量: $10\mu\text{l}$

5. 試験溶液の調製

5.1 抽出法

(1) 浸漬抽出法

シートはスライサーなどで薄片状とし, ペレットは粉碎器を用い, 液体窒素中で粉碎した。約 0.5 g を精ひょうしてシクロヘキサン-2-プロパノール混液 (1:1) 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。

(2) 超音波抽出法

上記と同様に試料を調製して抽出溶媒を加え, 15 分おきに 30 秒間手で振とうしながら 15~180 分間超音波をかけ, ろ過して抽出液とした。

5.2 精製法

抽出液 5 ml をとり, 窒素気流下 40°C 以下で約 0.2 ml に濃縮した。 50°C に加温した MeCN を 4.5 ml 加えてかくはんし, できる限り溶解した後, 室温まで放置して MeCN で 5 ml とした。その一部をフィルターろ過し, HPLC 用試験溶液とした。

結果及び考察

1. 対象添加剤

HPLC による測定が可能と考えられる酸化防止剤及び紫外線吸収剤のうち, ポジティブリスト¹⁾に収載されている化合物を中心に標準品の収集を行った。実験に用いた添加剤は, Table 1 に示すようにフェノール系酸化防止剤 17 種類, リン系酸化防止剤 1 種類及び紫外線吸収剤 10 種類の合計 28 種類である。このうち, BHA と Tinuvin 327 はリストには収載されていないが, BHA は許可している国もあり, また両者とも食品用以外にも使用されているため, 食品用に誤用される可能性もあり, 分析対象とした。今回用いた化合物で, 食品用ポリエチレン製品に使用されるフェノール系酸化防止剤及び紫外線吸収剤はほぼ網羅していると考えられた。

2. HPLC 測定条件

2.1 分離条件の検討

28 種類の添加剤標準溶液を用いて, カラム及び移動相の検討を行った。HPLC による酸化防止剤及び紫外線吸収剤分析においては, シリカゲル順相系カラム及び逆相系カラムのいずれも用いられている。しかし, 後者の方が分離がよく, Nielson らは酸化防止剤 12 種類の分離を報告している¹⁶⁾。そこで, 逆相系カラムである TSKgel ODS-80Ts, 長さ 25 cm のカラムを用い, MeCN と水のグラジエント溶出による分離を検討した。測定波長は Nielson らと同様に, 多くの化合物が検出可能な 225 nm とした。

その結果, 移動相を MeCN-水 (6:4) から 13 分間リニアグラジエントを行って MeCN のみとし, 更に 22 分間溶出を続けたところ, Ionox 129 と Nonflex CBP の分離がやや十分ではなかったものの, すべてのピークが分離され, 良好なクロマトグラムが得られた (Fig. 1)。

一方, グラジエント時間を 10 分間と短くすると, Ionox 129 と Nonflex CBP の分離は改善されるが,

Table 3. Effect of Extractant on the Amount of Extracted Additives by Sonication for 60 min

Additives	Amount of extracted additives ($\mu\text{g/g}$)		
	Chloroform	Benzene	Mixture ^{a)}
Seesorb 101	58.6	57.1	50.2
Yoshinox SR	84.8	88.7	88.6
BHT	42.8	41.7	42.0
Yoshinox 2246R	96.4	89.5	83.2
Topanol CA	55.2	80.3	83.0
Cyanox 1790	81.4	67.7	79.4
Ionox 220	88.8	87.7	88.0
Nonflex CBP	76.6	69.3	80.0
Tinuvin 120	83.6	83.5	85.4
Irganox 3114	83.0	68.5	70.6
Tinuvin 327	85.0	86.7	86.0
Irganox 1010	55.2	43.5	70.6
Irganox 1330	73.0	63.7	99.6
Irganox 1076	78.0	83.7	85.2
Irgafos 168	43.2	41.5	39.3

a) Mixed solution of cyclohexane and 2-propanol (1 : 1)

Fig. 2. Effect of extraction time on the amount of extracted additives by sonication

—○—: BHT, —●—: Topanol CA, —□—: Cyanox 1790, —■—: Irganox 3114, —△—: Irganox 1010, —▲—: Irganox 1330, —×—: Irganox 1076, —+—: Irgafos 168

Fig. 3. Effect of extraction time on the amount of extracted additives by soaking at 25°C

—○—: BHT, —●—: Topanol CA, —□—: Cyanox 1790, —■—: Irganox 3114, —△—: Irganox 1010, —▲—: Irganox 1330, —×—: Irganox 1076, —+—: Irgafos 168

Noclizer M17 と Yoshinox 2246R 及び Tinuvin 326 と Tinuvin 120 の分離が悪くなり、また、14 分間と長くすると、Irganox 3114 と Uvitex OB の分離が悪くなり、13 分間が最良であった。

長さ 15 cm のカラムを用いた場合には、グラジエント時間を 8 分間にすると 26 本のピークを検出することができたが、25 cm カラムの方が分離は優れていた。しかし、測定対象の添加剤数が少ない場合には、短いカラムの使用により分析時間を短縮することが可能であ

る。

なお、紫外可視検出器に容量 1.7 μl のマイクロセルを装着し、内径 0.13 mm のチューブで配管した HPLC を用いると、本測定条件によりすべての化合物を完全に分離することができた。

2.2 検量線

28 種類の添加剤について、0.01~50 $\mu\text{g/ml}$ の 8 段階の標準溶液を用いて溶出時間、検出限界及び検量線の直線性等を検討した。28 種類の添加剤は 4.5~32.4 分

Fig. 4. Effect of extraction time on the amount of extracted additives by soaking at 37°C

—○—: BHT, —●—: Topanol CA, —□—: Cyanox 1790, —■—: Irganox 3114, —△—: Irganox 1010, —▲—: Irganox 1330, —×—: Irganox 1076, —+—: Irgafos 168

の間に溶出した。また、Irgafos 168 に数%程度の副ピークがみられたものの、他の化合物はほぼ単一ピークであった。また、検出限界は 0.01~0.5 μg/ml (絶対量として 0.1~5.0 ng) と極めて高感度であった (Table 2)。

各添加剤について検量線を作成したところ、いずれも検出限界から 50 μg/ml まで良好な直線性を示し、相関係数は 0.995 以上であった。

3. 試験溶液調製法の検討

3.1 試料及びその調製

抽出法の検討は、28 種類の添加剤各 100 μg/g ずつを練り込んで成形した添加ポリエチレンシートを試料として用いた。シート成形後大部分の添加剤は 80~100 μg/g 残存していたが、Ionox 100, BHT, Noclier M-17 などでは成形時の加熱等により大きく減少していた。シート中の残存量が不明のため抽出率は求められなかったが、抽出量を比較することにより、最適条件の検討を行った。また BHA は 1/10 以下に低下していたため抽出条件の検討から除外した。

一方、樹脂から添加剤を抽出する場合、試料表面積が大きい方が抽出効率が高く、試料を微細な粉末に調製すると最も高い抽出量が得られる。しかし、ポリエチレン製品の多くは粉末にすることが困難な場合が多い。そこで試料はできる限り表面積を大きくするように調製することとし、添加ポリエチレンシートは薄片状に削って使用した。

3.2 抽出溶媒の検討

ポリエチレン中の酸化防止剤の分析においては、抽出溶媒としてクロロホルム、ジクロロメタン又はベンゼン

を使用している場合が多い。一方、Nielson らは超音波抽出法においてシクロヘキサン-2-プロパノール混液 (1:1) 及びジクロロメタン-シクロヘキサン混液 (75:25) の抽出効率がよいことを報告している¹⁵⁾。

そこで、シクロヘキサン-2-プロパノール混液とクロロホルム、ベンゼンの抽出効率を超音波 60 分間抽出で比較したところ、添加剤ごとに若干の差異はみられるがほぼ同程度の抽出量を示した (Table 3)。クロロホルム及びベンゼンは環境規制物質であり、労働衛生上も望ましくないことから、抽出にはシクロヘキサン-2-プロパノール混液を用いることとした。

ただし、シクロヘキサンは Yoshinox SR の近傍に、2-プロパノールは Tinuvin 326 と Tinuvin 120 の間に溶媒由来の不純物ピークが認められ、製造メーカーやグレードを変えても同様であった。そのため、これら 3 種類の添加剤の測定値は試薬ブランク値を差し引いて求めた。

3.3 抽出法の検討

添加剤の抽出方法としては、加熱還流⁵⁾、ソックスレー抽出⁹⁾、室温浸漬抽出^{8), 12)}、超音波抽出^{15), 16)}、超臨界抽出^{17), 18)} などが報告されている。そこで、最も簡便と考えられる超音波抽出と室温浸漬抽出について、15 種類の添加剤を含有する添加ポリエチレンシートを用いて検討した。

超音波抽出は、Nielson らの方法に従い^{15), 16)}、15 分おきに手で振り混ぜながら、超音波処理を 15~180 分間行い、抽出量の経時変化を調べた。Fig. 2 に示すように、30 分後ではまだ抽出量が低かった Topanol CA, Cyanox 1790, Irganox 1010 及び Irganox 1330 も 60 分後にはほぼ最大抽出量に達した。また、BHT, Irganox 1076 及び Irgafos 168 は、30 分後から最大抽出量に達していた。

一方、室温に一晩浸漬して抽出を行ったところ、実験日により抽出量が変動したが、室温の変化に起因するものと推定された。そこで浸漬温度を 25°C 及び 37°C に設定したところ、それぞれ安定した抽出量が得られたので、各々 2.5~24 時間までの抽出量の経時変化を調べた。

浸漬温度 25°C の場合は、Topanol CA, Irganox 3114, Irganox 1010, Irganox 1330 では 2.5 及び 5 時間後はまだ抽出量が少なく、その後経時的に抽出量が増加し、24 時間後が最も高かった。一方、BHT では 2.5 時間後が最も高く、その後減少を示した (Fig. 3)。また、図には示していないが、Yoshinox 2246R も同様の傾向を示した。

一方、浸漬温度 37°C の場合には、2.5 時間後ではほぼ最大抽出量を示し、24 時間後まであまり変化しない化合物が多かった (Fig. 4)。

そこで、超音波で 60 分間抽出、浸漬 25°C 及び 37°C

Table 4. Comparison of the Amount of Extracted Additives by Sonication and Soaking at 25°C and 37°C

Additives	Amount of extracted additives ($\mu\text{g/g}$)		
	Sonic. ^{a)}	Soak. 25°C ^{b)}	Soak. 37°C ^{c)}
Cyasorb UV-24	46.4	41.5	48.3
Ionox 100	25.0	17.2	33.8
Seesorb 101	52.2	51.7	47.8
Tinuvin P	50.5	45.2	54.1
Yoshinox SR	90.7	101.9	105.8
Seesorb 202	80.6	72.2	84.1
BHT	29.0	33.3	34.1
Nocclizer M-17	26.8	22.9	39.8
Yoshinox 2246R	86.0	82.6	82.7
Naugard XL-1	72.5	78.8	91.1
Topanol CA	60.6	52.3	81.2
Yoshinox 425	70.9	78.5	82.9
Cyanox 1790	65.4	63.5	81.4
Cyasorb UV 531	95.7	91.8	91.8
Ionox 220	86.2	80.5	74.3
Ionox 129	74.1	86.0	89.3
Nonflex CBP	70.0	66.9	69.9
Tinuvin 326	78.3	73.8	73.2
Tinuvin 120	84.1	85.1	85.4
Irganox 3114	69.6	65.7	76.8
Uvitex OB	93.3	91.5	91.2
Tinuvin 327	85.6	82.7	80.6
Tinuvin 328	81.4	81.8	82.7
Irganox 1010	70.6	45.9	82.1
Irganox 1330	84.3	82.9	90.1
Irganox 1076	84.1	75.9	74.9
Irgafos 168	40.1	43.5	48.0

a) Sonication for 60 min

b) Soaking at 25°C for 16 hr

c) Soaking at 37°C for 16 hr

で16時間抽出における27化合物の抽出量を比較した。Table 4に示すように、Seesorb 101, Ionox 220, Irganox 1076などでは超音波抽出の方がやや高い抽出量を示した。しかし、全体としては37°C浸漬抽出が高い抽出量を示し、特にSeesorb 202, Naugard XL-1, Topanol CA, Cyanox 1790, Irganox 1010などは高かった。また、測定値の変動も浸漬抽出の方が小さく、しかも、浸漬抽出の操作は極めて簡便であった。以上より、添加剤の抽出は、試料をシクロヘキサン-2-プロパノール混液に37°Cで16時間、すなわち一晩浸漬することにより行うこととした。

3.4 精製法の検討

上記の抽出法の検討においては、得られた抽出液をフィルターろ過した後、そのまま高速液体クロマトグラフに注入して測定を行ったが、クロマトグラム上に妨害ピークはほとんどなく、十分に測定可能であった。しか

し、抽出液を数週間にわたり繰り返し注入するうちに、カラム圧の増加、ベースラインの乱れ、Irgafos 168のピーク高さの低下などが生じた。これらは、抽出液に混入したエチレンの低重合体（オリゴマー）などが、カラム担体の表面に析出することにより生じると推定された。そこで、抽出液から夾雑物を除去する方法について検討を行った。

無添加ポリエチレンの抽出液に添加剤標準液を加え、Nielsonらの方法¹⁵⁾に従って窒素気流下で濃縮乾固し、残さを温MeCN（約50°C）に転溶し、ろ過後高速液体クロマトグラフに注入した。オリゴマーは濃縮時に析出し、MeCNにはほとんど溶解せず除去されたが、Seesorb 101, BHT, Topanol CA, Cyanox 1790などの回収率が低下した。そこで抽出液を乾固せず、約0.2 mlまで濃縮した後同様に操作したところ、回収率はBHAが64.1%とやや低いもののそれ以外の化合物では

Fig. 5. High performance liquid chromatogram of non-additive polyethylene pellet extract with BHT (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

Table 5. Quantitation Limit and Recoveries of Additives from Spiked Polyethylene

Additives	Quantitation limit ($\mu\text{g}/\text{g}$)	Recovery (%)	
		20 $\mu\text{g}/\text{g}$ add	100 $\mu\text{g}/\text{g}$ add
Cyasorb UV-24	2.0	95.1 $\pm$ 3.8	84.6 $\pm$ 0.5
BHA	2.0	89.1 $\pm$ 4.1	75.8 $\pm$ 8.7
Ionox 100	2.0	86.8 $\pm$ 3.0	83.9 $\pm$ 2.0
Seesorb 101	2.0	124.3 $\pm$ 3.8	90.7 $\pm$ 3.8
Tinuvin P	2.0	101.7 $\pm$ 6.3	89.6 $\pm$ 1.3
Yoshinox SR	5.0	107.0 $\pm$ 10.0	90.3 $\pm$ 0.3
Seesorb 202	5.0	118.1 $\pm$ 5.2	93.6 $\pm$ 1.3
BHT	5.0	91.8 $\pm$ 15.5	70.4 $\pm$ 11.2
Noclizer M-17	5.0	86.8 $\pm$ 2.5	74.2 $\pm$ 4.7
Yoshinox 2246R	5.0	113.8 $\pm$ 3.5	92.1 $\pm$ 4.2
Naugard XL-1	5.0	111.9 $\pm$ 1.7	86.3 $\pm$ 1.2
Topanol CA	5.0	114.1 $\pm$ 1.8	88.7 $\pm$ 0.7
Yoshinox 425	5.0	104.4 $\pm$ 2.2	91.0 $\pm$ 0.6
Cyanox 1790	5.0	120.3 $\pm$ 0.0	85.3 $\pm$ 0.8
Cyasorb UV 531	2.0	101.1 $\pm$ 1.1	91.9 $\pm$ 0.9
Ionox 220	5.0	107.6 $\pm$ 3.3	89.2 $\pm$ 1.6
Ionox 129	2.0	108.6 $\pm$ 1.1	91.9 $\pm$ 0.8
Nonflex CBP	5.0	127.0 $\pm$ 5.4	89.8 $\pm$ 3.0
Tinuvin 326	5.0	102.8 $\pm$ 1.7	91.3 $\pm$ 1.1
Tinuvin 120	5.0	102.2 $\pm$ 9.3	90.7 $\pm$ 2.8
Irganox 3114	5.0	105.3 $\pm$ 1.9	85.5 $\pm$ 1.8
Uvitex OB	2.0	94.3 $\pm$ 2.3	90.7 $\pm$ 1.6
Tinuvin 327	2.0	115.2 $\pm$ 1.1	90.4 $\pm$ 0.4
Tinuvin 328	2.0	101.8 $\pm$ 3.0	91.1 $\pm$ 1.2
Irganox 1010	10.0	103.0 $\pm$ 0.0	84.3 $\pm$ 1.6
Irganox 1330	5.0	109.9 $\pm$ 3.5	86.6 $\pm$ 0.3
Irganox 1076	10.0	112.2 $\pm$ 1.7	91.3 $\pm$ 0.1
Irgafos 168	10.0	93.3 $\pm$ 2.6	81.4 $\pm$ 3.7

80%以上であった。Fig. 5 に無添加ポリエチレン抽出液に BHT を $5\mu\text{g/ml}$ 添加したクロマトグラムを示したが、ポリエチレン及び抽出溶媒に由来する若干の微小ピークはみられるが、ほぼ良好なベースラインが得られた。

4. 添加回収実験

無添加ポリエチレンペレットを薄片状にした試料 0.50 g に、各添加剤 10 及び $50\mu\text{g}$ (材質あたり 20 及び $100\mu\text{g/g}$ 相当) を含有するアセトン溶液を添加し、30 分間静置して吸収させた後、本分析法により回収率を求めた。Table 5 に示すように、 $20\mu\text{g/g}$ 添加で $86.8\sim 127.0\%$ 、 $100\mu\text{g/g}$ 添加で $70.4\sim 93.6\%$ であった。 $20\mu\text{g/g}$ 添加では定量限界に近いため、ベースラインの微小ピークが影響し、やや高い回収率を示したが、全体として良好な回収率が得られた。

また、本法における定量限界は、抽出物による微小ピークなどを考慮して、大部分の化合物では 2.0 又は $5.0\mu\text{g/g}$ 、Irganox 1010、Irganox 1076 及び Irgafos 168 では $10\mu\text{g/g}$ とした (Table 5)。ポリエチレン製品製造時の酸化防止剤及び紫外線吸収剤の添加量は 0.01～3% 程度であり、製造工程などにおける減少を考慮しても、本法の定量限界は実用上十分であると考えられる。

ま と め

1. ポリエチレン製品中に残存する酸化防止剤及び紫外線吸収剤 28 種類の一斉分析法を開発した。食品用ポリエチレン製品に使用されるフェノール系酸化防止剤及び紫外線吸収剤はほぼ網羅された。

2. 試料はシクロヘキサン-2-プロパノール混液 (1:1) に 37°C 一晚浸漬することにより抽出を行い、抽出液を濃縮後、温 MeCN に溶解することにより夾雑物を除去し、試験溶液とした。

3. HPLC は逆相カラムを用い、MeCN-水混液でグラジエント溶出し、UV225 nm で測定することにより、28 種類の添加剤を分離することができた。

4. 添加回収率は、 $20\mu\text{g/g}$ 添加で $86.8\sim 127.0\%$ 、 $100\mu\text{g/g}$ 添加で $70.4\sim 93.6\%$ 、定量限界は 2.0～10.0 $\mu\text{g/g}$ であった。

本法は、抽出溶媒などに環境規制物質を使用しておらず、しかも簡便であり、ポリエチレン中の酸化防止剤及び紫外線吸収剤の分析法として極めて有用であると考えられる。

謝 辞

ポリエチレンペレット及び添加剤標準品の一部を御供与下さった三菱化学(株)、日本チバガイギー(株)など各位に深謝いたします。

本研究の一部は、三栄源食品化学振興財団の研究補助金により行われた。

文 献

- 1) ポリオレフィン等衛生協議会編: “合成樹脂製食品容器包装等に関する自主規制基準第 3 版” p.7～26 (1988).
- 2) 厚生省告示第 20 号: “食品、添加物等の規格基準の一部改正” 昭和 57 年 2 月 16 日 (1982).
- 3) Heide, R. F., Wouters, O.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. **117**, 129～131 (1962).
- 4) Slonaker, D. F., Sievers, D. C.: Anal. Chem. **36**, 1,130～1,132 (1964).
- 5) 厚生省乳肉衛生課長通知: “牛乳、加工乳等の合成樹脂製容器の承認について” 昭和 46 年 1 月 18 日、環乳第 1 号 (1971).
- 6) Roberts, C. B., Swank, J. D.: Anal. Chem. **36**, 271～273 (1964).
- 7) Denning, J. A., Marshall, J. A.: Analyst **97**, 710～712 (1972).
- 8) 渡辺悠二, 佐藤憲一, 吉田令子, 遠藤英美: 東京衛研年報. **28-1**, 163～168 (1977).
- 9) 丹 茂, 蓼沼幸子, 北条みや子, 吉田ゆりか, 松沢由香里, 辰濃 隆, 岡田太郎: 食衛誌. **27**, 229～237 (1986).
- 10) 永田公俊, 岸岡慎乃: 分析化学 **38**, T75～T80 (1989).
- 11) Majors, R. E.: J. Chromatogr. Sci. **8**, 339～345 (1970).
- 12) 渡辺悠二, 佐藤憲一, 吉田令子, 遠藤英美: 東京衛研年報. **28-1**, 169～174 (1977).
- 13) Lichtenthaler, R. G., Ranfelt, F.: J. Chromatogr. **149**, 553～560 (1978).
- 14) Schabron, J. F., Fenska, L. E.: Anal. Chem. **52**, 1,411～1,415 (1980).
- 15) Nielson, R. C.: J. Liquid Chromatogr. **14**, 503～519 (1991).
- 16) Nielson, R. C.: *ibid.* **16**, 1,625～1,638 (1993).
- 17) Raynor, M. W., Bartle, K. D., Davies, I. L., Williams, A., Clifford, A. A., Chalmers, J. M., Cook, B. W.: Anal. Chem. **60**, 427～433 (1988).
- 18) Wieboldt, R. C., Kempfert, K. D., Dalrymple, D. L.: Appl. Spectroscopy **44**, 1,028～1,034 (1990).
- 19) Hodgman, D. K. C.: J. Chromatogr. **214**, 237～242 (1981).