

ポリプロピレン樹脂製食器類の BHT (ジブチルヒドロキシトルエン) のガスクロマトグラフ分析例について

崎原幸子, 及川ヨシエ, 阿左美章治, 高村一知

A Study on the Gaschromatographic Analysis of the BHT
(Dibutylhydroxytoluene) of the Polypropylene Resin Tableware
Yukiko Sakihara, Yoshie Oikawa, Shoji Azami and Kazunori Takamura

緒言

プラスチックが食品の包装, 容器に使用されはじめたのは, 昭和27年に塩酸ゴム¹⁾が魚肉ソーセージに使われからである。

近年ではポリエチレン, ポリプロピレン, ポリエステル, ポリ塩化ビニールおよびポリ塩化ビニリデンなどの生産量増加, 加工技術の進歩とあいまって包装, 食器, 容器への使用普及は目をみはるものがある。しかし, プラスチックの品質向上はいまなお研究されているものの輸送性, 簡便性, 経済性, 特に食品の安全性, 衛生面において改良の余地がある。プラスチック樹脂にはいまだ完全なものではなく, 可塑剤, 酸化防止剤, 着色剤, 紫外線防止剤, 静電気防止剤, 接着剤および溶剤などのさまざまな添加剤²⁾を加えることにより品質の安定性を保っている。ゆえにプラスチック樹脂そのものは一般に無毒にもかかわらず原料樹脂中の添加剤の溶出, 添加剤の食品への移行が新たな問題となっている。

最近, 全国の学校給食や家庭で使われているポリプロピレン樹脂食器も例外でなく, 耐酸性, 耐アルカリ性にすぐれ, かつ110°C前後の苛酷な使用条件に耐えうる耐熱性も有する反面, その構造中, ポリマー主鎖中の第三級炭素に結合している水素が反応性に富むため非常に酸化されやすく³⁾, 酸化防止剤ジブチルヒドロキシトルエン (以下 BHT と略す), ブチルヒドロキシアニソールが添加されている。その中で特に BHT が問題となっている。

BHT⁴⁾ は昭和31年12月29日食品への使用が許可され, 水に不溶性の無色の結晶で, ほかの酸化防止剤にくらべ光, 熱に対する安定性が大きく, 加熱加工を施したのちも効力が低下しない特長を有するため, ポリプロピレン樹脂の酸化防止剤として添加利用されている。しかし平賀ら²⁾ は, BHT の急性毒性および BHT の 0.05% ~ 1.35% 添加実験で, ラット各臓器への影響のあること

を認めている。

合成樹脂製器具容器包装の BHT 溶出基準は蒸発残留物として 30 ppm 以下, 過マンガン酸カリウム消費量として 10 ppm 以下と規定されている。また, 食品への添加は限定され, 各食品ごとにその使用量が定められている。例えば, 油脂, バター, 魚介乾燥品, 魚介塩蔵品 0.2g/kg 以下, チューインガム 0.75g/kg 以下, 魚介冷凍品および鯨冷凍品 1g/kg 以下である。

そこで本研究は市販ポリプロピレン樹脂製食器, 容器の材質中へ添加されている BHT 含量の測定および食器, 容器からの 60°C 0.3% 酢酸溶液への BHT 溶出量の測定を試みたので報告する。

実験方法

1. 試薬, 器具, 装置および試料

(1) 試薬

BHT: 和光純薬⁵⁾製, 食品添加物規格品。0.3% 酢酸溶液。n-ヘキサン (特級)。

BHT 標準液: n-ヘキサン 1 ml 中に BHT 500 μg を含む。

内部標準液: n-ヘキサン 1 ml 中にアセナフテン 500 μg を含む。

(2) 器具, 装置

還流冷却器付電気浴。グデルナ・ダニッシュ型濃縮装置。ガスクロマトグラフィー装置: 島津社製 GC-1C (FID 検出器付), 島津社製 GC-6A (FID 検出器付)。

(3) 試料

未使用の市販ポリプロピレン樹脂食器 3 個, 市販ポリプロピレン樹脂しょう油容器 1 個, 市販ポリプロピレン樹脂サラダ油容器 1 個。

2. ポリプロピレン樹脂食器，容器からのBHTの溶出方法

(i)被検食器，容器を水で良くあらい，60°Cに加熱した溶出用0.3%酢酸溶液200mlを食器，容器に満たし，時計皿でおおい10分間室温放置し浸出した。

(ii)被検食器，容器を米粒大に細切し，その3gを100mlのナス型フラスコにとり，9mlのn-ヘキサンを加え，還流冷却器付電気浴上でn-ヘキサンの沸点（69.5°C～71.5°C）で2時間加熱溶出した。

3. 試験溶液の調製

2-(i)のBHT溶出液200mlを300ml分液漏斗にとり，n-ヘキサン20mlにて3回抽出し，硫酸ナトリウムを加え水分を除去しグデルナ・ダニッシュ型濃縮器をもちいn-ヘキサンを35°Cにて濃縮乾固した後n-ヘキサン2mlを加え内容物を溶解し試験溶液とした。

2-(ii)のBHT溶出液を4G3型ガラスフィルターにて吸引濾過し樹脂細片を除き，グラルナ・ダニッシュ型濃縮器をもちい35°Cにてn-ヘキサンを濃縮乾固した後n-ヘキサン1mlを加え内容物を溶解し試験溶液とした。

4. ガスクロマトグラフィーのカラム選定

GC-1C，GC-6Aについて下記のカラム充てん剤を検討した。

5% Silicone QF-1/Chromosorb W，5% Silicone OV-17/Chromosorb WAW-DMCS，3% Silicone SE-30/Chromosorb WAW-DMCS，3% Silicone OV-101/Chromosorb WAW-DMCS，5% DEGS/Chromosorb W。

保持時間，分離能などに関し，著しい差はみられず，比較的良好なガスクロマトグラムがえられる5% Silicone OV-17/Chromosorb WAW-DMCS，5% DEGS/Chromosorb W をもちいた。

5. ガスクロマトグラフィーの条件の検討

(i) GC-1C

5% DEGS/Chromosorb W，カラム管：内径3mm×1.5mガラス製，カラム温度：150°C，注入口温度：220°C，検出器温度：280°C，感度：10³/1.6，窒素ガス流量：60ml/分

(ii) GC-6A

5% Silicone OV-17/Chromosorb WAW-DMCS，カラム管：内径3mm×1.5mガラス製，カラム温度：170°C，注入口および検出器温度：220°C，感度：10²/8～10²/1，窒素ガス流量：60ml/分。

測定条件を検討した結果，前記の条件にて最良のピークがえられた。

6. BHTの定量

調製した試験溶液1mlに対し内部標準液500μgを加え

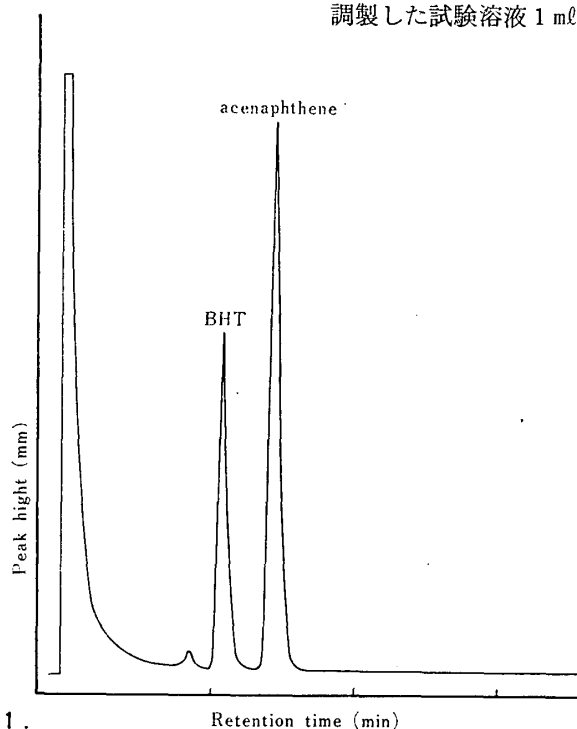


Fig. 1. Gas chromatograms of BHT and Acenaphthene. Column temperature, 170°C; injection port and detector temperature, 220°C; range, 1%~10²; carrier gas, N₂ 60ml/min.

定量した。別にBHT標準液にて50ppm~500ppmの検量線を作製した。また、ポリプロピレン樹脂中にBHT標準液を加え、添加回収実験を行った結果76%~82%の回収率であった。検出限界は5ppmであった。

5% Silicone OV-17/Chromosorb WAW-DMCSによるBHT、アセナフテンのガスクロマトグラムパターンをFig. 1に示す。

実験結果および考察

1. 市販ポリプロピレン樹脂食器、容器からのBHTの溶出量

食器、容器から0.3%酢酸溶液へのBHT溶出量はTable 1の通りである。

Table 1. Exudation of BHT from the polypropylene resin tableware to 0.3% acetic acid

Sample number	Polypropyleneresin tableware	BHT (ppm)
1	tupperware	0
2	tupperware	0
3	tupperware	0
4	sho-yu vessel	0
5	salad oil vessel	0

食器、容器の通常使用条件よりも低いpH(0.3%酢酸溶液 pH 3.0)におけるBHTの温水溶出量は検出限界5ppm以下であった。

2. 材質中からのBHT溶出量

上記、試験に使用した市販ポリプロピレン樹脂食器、容器の材質中のBHTをヘキサン抽出し、測定した結果はTable 2の通りである。

Table 2. Contents of BHT from in the polypropylene resin tableware.

Sample number	Polypropyleneresin tableware	BHT (ppm)
1	tupperware	104.0
2	tupperware	104.0
3	tupperware	105.0
4	sho-yu vessel	12.7
5	salad oil vessel	388.7

ポリプロピレン樹脂中の酸化防止剤をn-ヘキサン抽出した時、BHTは12.7ppm~388.7ppm検出された。

要約

市販ポリプロピレン樹脂食器、容器中のBHT量、BHT溶出量を測定した結果を要約すると次のようである。

(1) 低pH条件下の使用でもBHTは温水中に溶出せず(検出限界5ppm)ポリプロピレン樹脂中のBHTが人体に悪影響を及ぼすとは考えられない。

(2) 上記試験に使用したポリプロピレン樹脂には12.7ppm~388.7ppmの範囲でBHTが添加され樹脂の安定性を保持している。

文献

- 1) 朝倉書店：プラスチック・ハンドブック, 334(1972).
- 2) 平賀興吾：都立衛生研究年報, 22, 231 (1972).
- 3) 井川房欣：食品工業別冊・食品の包装と材料, 光琳書院, 40 (1968).
- 4) 刈米達夫：食品添加物公定書解説書, 第3版, 広川書店, B-417 (1973).
- 5) 木村進：食品工業別冊・食品の包装と材料, 光琳書院, 1 (1968).