

塩化ビニル等合成樹脂製容器材質中のジブチル ヒドロキソトルエン (BHT) の定量

堀尾 嘉友, 山下三三代

The Determination of Dibutyl Hydroxytoluene in Polyvinyl Chloride Plastics

Takatomo Horio and Misaya Yamashita

Dibutyl hydroxytoluene is applied as the antioxidant against not only for some sort of foods such as processed fishes and edible oils under the regulation of the Japanese Food Sanitation Law but also for polyvinyl chloride and polyolefine plastics to prevent the thermal degradation during processing.

In the present paper, the methods of the extraction and the gas chromatographic determination of dibutyl hydroxytoluene in plastic materials were investigated.

It was found that toluene was the most suitable extracting solvent for the preparation of the test solution among the several organic solvents such as alcohol, carbon tetrachloride and N-hexane. When the small pieces of the plastics were extracted with toluene at 70°C for three hours with bubbling of nitrogen gas, the detection rate of dibutyl hydroxytoluene was higher than with other conditions. A method for the determination of dibutyl hydroxytoluene in plastics is recommended :

Weigh one gram of small pieces (2 mm X 2 mm) of sample into a three necked 100 ml flask, add 30 ml portion of toluene, then connect a dimroth condenser, thermometer and glass tubing to inject nitrogen gas. Gently heat by using glycerin bath under nitrogen bubbling and maintain at 70°C for three hours and cool. Filter into Kuderna-Danish concentrator and add biphenyl as the internal standard, evaporates under reduced pressure, add dichloromethane and make up to five milliliter. Inject the above test solution and the standard solution into the gas chromatographic apparatus (FID, 5%-PEG 20M or 10%-silicon SE-30 on Chromosorb W (AW) (packed into the column), at the programmed column temperature from 150° to 230°C) .

合成樹脂製の器具、容器包装はガラス、金属製品などに比較して軽量、安価でかつ耐衝撃性を有することから食品用として広範囲に利用されてきた。これら合成樹脂製品の衛生性を保持するため食品衛生法では「食品、添加物などの規格基準」第3「器具および容器包装」において、塩化ビニル樹脂製品、と塩化ビニル樹脂を除く合成樹脂製品とに分け、前者については材質試験、および溶出試験を、また後者については溶出試験の規格をそれぞれ設定している。塩化ビニル樹脂製器具、容器包装に対する材質試験としては、カドミウム、鉛、ジブチルスズ化合物およびクレゾールリン酸エステルについての規格およびその試験法が規定されているのみで、その他の物質については規制がなされていない。塩化ビニル樹脂などの熱可塑性合成樹脂には種々の添加剤が用いられているが、これらの添加剤については業界の自主規制——いわゆるポジティブリストが作成され¹⁾、安全性の確保がなされている。

近年、合成樹脂製容器などからの食品中への溶出物質の衛生性について大きな関心が持たれているが、ジブチルヒドロキシトルエン（以下BHTと略す）は酸化防止剤として食品添加物公定書²⁾に収載された化学的合成品で、食品の加熱処理後の効力保持性の良いことと、他の酸化防止剤に比較して安定性に優れていることから、ある種の魚介製品、油脂およびバターなどに基準に従った使用が認められているが、一方塩化ビニル樹脂などの熱可塑性合成樹脂の加熱成形時に樹脂の酸化劣化を防止する目的で0.5%以下（但し溶出量0.005%以下）の添加が認められており、酸化防止剤の中で最も広く利用されているものである。食品中のBHTの定量法については日本薬学会協定衛生試験法³⁾にも収載されているほか多くの報告がみられる^{4)~14)}が、今回塩化ビニル樹脂製容器など材質中のBHT定量法について検討を行なったので報告する。

実験の部

1. 試薬

いずれも特級を用い、あらかじめガスクロマトグラフィーを行ない、妨害ピークのないことを確認して使用した。

- 1) BHT標準原液；BHT 100mgをジクロロメタンに溶解して100mlとする。
- 2) 内部標準溶液；ジフェニル 0.05gをジクロロメタンに溶解して100mlとする。
- 3) ガスクロマトグラフ用BHT標準系列溶原液；BHT標準液の、1.25、2.50、3.75、5.0、10.0、15.0、および20.0mlをそれぞれ50mlメスフラスコに秤りとり、内部標準溶液の10mlずつを加えたのち、ジクロロメタンを加えて50mlとする。各溶液のBHT濃度は、25.0、50.0、75.0、100.0、200.0、300.0、および400ppmである。

2. 器具、装置

- 1) ガス導入管付き100ml三頸フラスコ。
- 2) 還流冷却器；ジムロート冷却器（30cm）
- 3) グリセリン浴。
- 4) クデルナダニッシュ濃縮器。
- 5) 水素炎検出器付きガスクロマトグラフ

3. 定量法

1) 試験溶液の調製

約2mm角に細切し混合した試料1gを三頸フラスコに秤りとり、トルエン20~50mlを加えたのち冷却器、温度計およびガス導入管をつけ、グリセリン浴に浸し、試料がかく拌できる程度に窒素ガスを導入しながら（約500ml分）内容液温を70°Cに保ち3時間加熱抽出する。冷後ヒダ付き口紙で口過し、フラスコおよび口紙は少量のトルエンで2回洗浄し、洗液は口過してさきの口液に合わせ、クデルナダニッシュ濃縮器（図1）に移し、内部標準液1mlを加え、約0.5ml以下となるまでトルエンを減圧溜去する。一たん減圧を止め、装置のスナイダーカラム部よりジクロロメタンを加えて内壁を洗い、再び減圧蒸溜を行ない、この操作を2回繰返したのち装置をはずし、残渣にジクロロメタンを加えて5mlとし試験溶液とする。

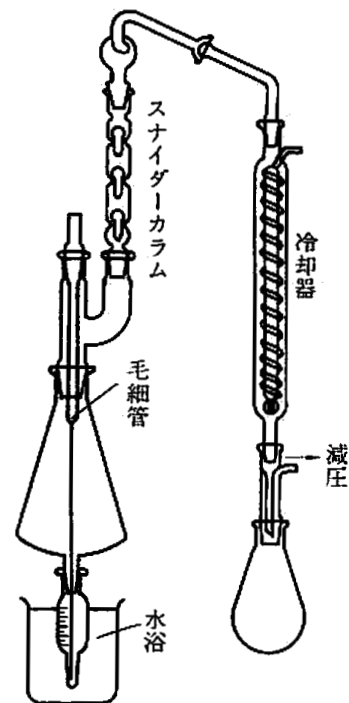


Fig. 1 Kuderna-Denish 型濃縮器

2) 測定法

- (1) ガスクロマトグラフィーの条件

カラム充てん剤：ステンレススチールカラム管 (2 m) にポリエチレングリコール20M (以下 PEG-20Mと略す) を5%の割合で Chromosorb W (AW) (60~80mesh) にコーティングしたもの、またはシリコンSE-30を10%の割合で Chromosorb W (AW) (60~80mesh) にコーティングしたもの。

ガスクロマトグラフィーの条件の1例を表1に示した。

(2) 試験操作

あらかじめ調整したガスクロマトグラフに標準系列溶液のそれぞれ $3 \mu\text{l}$ を注入してガスクロマトグラムをとり、各ピーク高 (またはピーク面積) を測定し、ジフェニルのピーク高 (またはピーク面積) との比を求め、縦軸にピーク高比 (または相対ピーク面積) を、横軸に BHT 濃度を取り検量線を作成する。検量線の1例を図2に示した。

試験溶液についても同様に操作して BHT とジフェニルとのピーク高 (または相対ピーク面積) を測定し、検量線から試験溶液中の BHT 濃度を求め、さらに試料中の BHT 含有量を算出する。

4. 定量条件の検討

1) 抽出溶媒の検討

細切した試料 1 g を秤りとり、三頸フラスコに入れ、表3に示した溶剤 30ml を加え、窒素ガスを導入しながら1時間溶剤の沸点温度で加熱抽出したのち、3. にのべた定量法1) に従って処理し、ガスクロマトグラフィーを行ない測定した。表2にみられるようにトルエンを用いた場合、最も検出率が高く、また妨害も認められなかった。

2) 抽出温度、抽出時間の検討

トルエンを抽出溶媒として細切試料 1 g ず

Table 1 The examples for the gas chromatographic conditions for the determination of dibutyl hydroxytoluene

Column packed with	5% PEG 20M	10-SE-30
Column temp. (Programed)	150~230°C.	150~230°C.
Injection temp.	230°C.	230°C.
Detector temp.	250°C.	250°C.
Carrier gas.	Nitrogen	Nitrogen
Nitrogen flow rate.	2.6 kg/cm ²	1.8 kg/cm ²
Hydrogen flow rate.	40 ml/min.	0.6 kg/cm ²
Air flow rate.	850 ml/min.	1.4 kg/cm ²
Sensitivity.	10.	10.
Attenuation.	$\frac{1}{2}$.	4.
Instrument.	Yanagimoto gas chromatography 550-PTF. (FID)	Hitachi gas chromatography 063. (FID)

Table 2 Test for the extracting solvent.

Solvent	Detected
Toluene	0.18 %
Ethanol	0.16
Methanol	0.12
Carbon tetrachloride	0.16
N-Hexane	0.10

Each 30 ml of the solvent was added to one gram of the small pieces of the sample and was boiled for one hour under nitrogen bubbling.

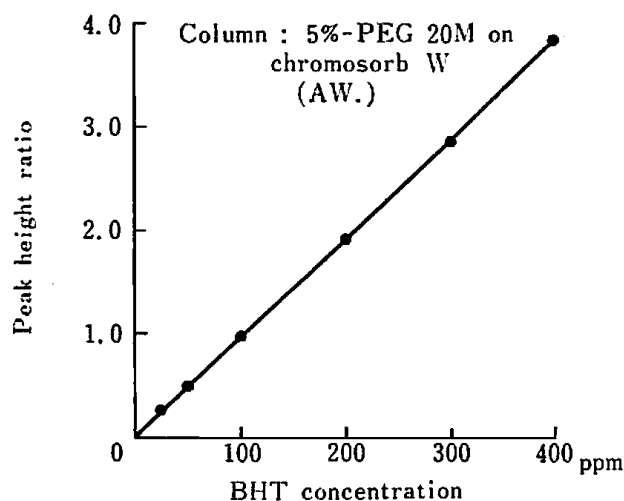


Fig. 2 Standard calibration curve of BHT.

つについて加熱抽出温度を70°~75°C, 95~100°C および 105°~110°Cのそれぞれについて抽出時間をかえて抽出を行ない以下3. にのべた定量法に従って BHT 量を測定した成績を図3に示した. 70° で3時間抽出した場合最も BHT 検出量が高い値を示した.

3) 添加回収実験成績

細切した試料 1 g ずつを三頸フラスコにとり, BHT 標準原液をそれぞれ 0, 0.25, 0.5, 1.0 および 2.0 ml ずつ加えたのちさらにトルエン 30 ml を加え以下 3. にのべた定量法に従って

BHT 量を測定したが, 回収率は 97~102% であり BHT の分解, 検出率の低下は認められず, 実用上問題のないことが判明した.

5. 試料についての測定成績

数種の塩化ビニル樹脂製容器, 原料樹脂についてさきに述べた定量法に従って測定した成績を表3に示した.

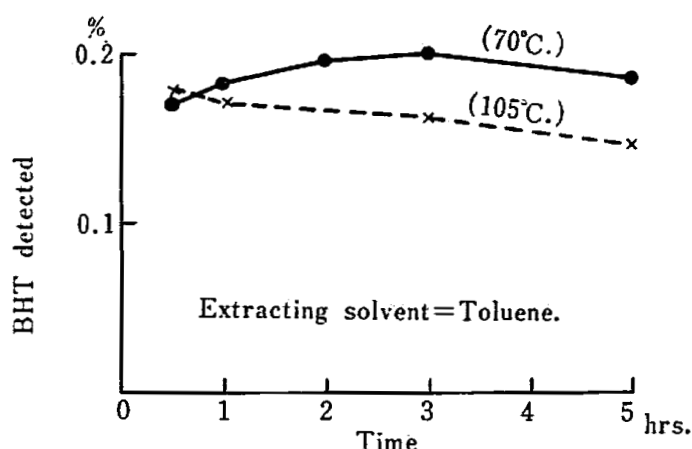


Fig. 3 Influence of the extracting temperature and the time upon detection of BHT in PVC plastic.

Table 3 Determination of BHT in plastic

Sample	BHT detected	Sample	BHT detected
A	0.17 %	F	0.19 %
B	0.16	G (Raw material)	
C	0.15		0.20 (100.1)*
D	0.15		0.19 (97.4)*
E	0.19		

* Figures in parenthesis were shown the recovery test.

考 察

はじめに述べたように酸化防止剤 BHT は熱可塑性合成樹脂の添加剤としてだけでなく, 食品添加物としても使用基準に基づいて使用が認められている. 従って食品中の BHT を定量するさい, その容器包装によっては, 材質から食品中への溶出がおこれば, その定量値に正の誤差を与えることとなるため, 材質中の BHT 定量法について検討した.

BHT は各種の有機溶媒に比較的良好に溶解することが知られているが, 抽出操作が容易であること, および他の材質組成ならびに定量阻害物質の抽出混入をさける必要がある. 数種の溶媒について, 加熱抽出時の酸化を防ぐため窒素気流中でその溶媒の沸点温度における抽出性を比較検討したところ, 表2に示したようにトルエンが最もこの目的に適していることが判明した. つぎに抽出温度条件の検討として, BHT の融点である70°C, ならびに90°およびトルエンの沸点温度の3点を選定して, これらの温度における経時的な抽出量について比較した結果, 図3にみられるように70°C, 3時間抽出で最大値を認めた. しかしこの温度において5時間抽出を行なった場合には検出値は減少した. 70°C以上の温度条件ではいずれも低い検出値であった. この原因について, べつに BHT 標準品を用いてトルエンとともに加熱し, 測定したところ, 検出率が低下したことから, 加熱による BHT の分解と考えられる.

抽出液の濃縮方法として佐藤らの報告¹¹⁾に基づき, クデルナダニッシュ濃縮器を使用した. このさいガスクロマトグラフ用試験溶液として, トルエンを溶媒とした場合には, ガスクロマトグラフにおける溶媒ピーク幅が大きくなり, BHT の定量阻害をおこすことが判明したためトルエンの完全な除去が必要である. しかし, トルエン溜去時に乾固状態にまで濃縮すると, BHT 検出率が低下することがあるため注意する必要がある. なおトルエン溜去後ジクロロメタンを注加して器

内を洗浄する場合、スナイダーカラム上部より注入することとしたが、これについて、BHT 250 μg 、または500 μg を含むトルエン溶液を濃縮したのち、スナイダーカラム部、および溜液の2者について BHT の検出を試み、ほとんど検出されないことを確かめたが、定量損失を防止する観点からスナイダーカラム上部より注入、洗浄することとした。

またガスクロマトグラフィにより定量するさい、BHT のピーク高より検量線を作成し、定量することも可能であるが、同部標準物質とのピーク高比、(もしくはピーク面積比)より検量線を作成するほうが安定した成績をえることができるため、ジフェニルを内部標準物質として測定することとした。それ故、試料の BHT 量の定量時に、試験溶液の液量を本定量法とかわる必要のある場合には、ジフェニル濃度を BHT 標準系列のそれと合致させる必要がある。

以上の知見より3に述べた定量法を確立した。本定量法を用い各種試料材質についての測定成績を表3に示した。このうち原料樹脂については定量終了後に BHT 含量が0.2%附近であることを知らされたものである。

なお本法で BHT のほか、ブチルヒドロキシアニソール (以下 BHA と略す) の定量も可能であるが、BHA は現在その使用が少ないため省略した。

総 括

塩化ビニル樹脂製容器、包装などの材質中に添加された BHT の抽出、定量法について検討した。

1. BHT の抽出溶媒としてトルエンが最も良好で、窒素ガス気流中70°C、3時間加熱抽出することにより、BHT の分解を伴わず、ほぼ満足する抽出成績をえた。これ以上の温度では抽出率は低下する。
2. 以上の抽出条件による材質中の BHT のガスクロマトグラフによる定量法を確立した。

文 献

- 1) 塩ビ食品衛生協議会；塩化ビニル製食品容器包装などに関するポジティブリスト(改訂第4版)1974年6月。
- 2) 食品添加物公定書注解編集委員会編；第3版食品添加物公定書注解 P 386 金原出版株式会社(昭和49年)。
- 3) 日本薬学編：衛生試験法注解 P 243, 1973 金原出版社。
- 4) Schwien W. G., Miller B.J., and Conroy H.W ; *J.AOAC* 49, 809 (1966)。
- 5) Takahashi D.M. ; *J. AOAC* 53, 39 (1970)。
- 6) 神尾英雄, 島 高 ; *Japan Analyst* 11, 731 (1962)。
- 7) Denning J. A. and Marshall J.A. ; *Analyst* 97, 710 (1972)。
- 8) Roberts, C. B. and Swank J. D. ; *Anal. Chem.* 36, 271 (1964)。
- 9) Phillips. M. A. and Hinkel, D. ; *Agr and Food Chem.* 5, 379 (1957)。
- 10) 兼松弘, 丸山武紀, 木下葉子, 新谷勲, 今村正男 ; 食衛誌 14, 357 (1973)。
- 11) 佐藤洋子, 河村太郎 ; 食衛誌 13, 47, 53 (1972)。
- 12) 川城巖 細見祐太郎 ; 食衛誌 3, 297 (1962), 4, 223 (1963), 6, 44 (1965)。
- 13) 細見祐太郎 ; 食衛誌 7, 271 (1966), 8, 474 (1967)。
- 14) 西本孝男, 上田雅彦 ; 食衛誌 5, 287 (1964)。