

レジ袋中の酸化防止剤の実態調査

河原みよ子・久保倉宏一

福岡市保健環境研究所廃棄物試験研究センター

Survey of Antioxidant Concentration in Plastic Bags Used in the Market

Miyoko KAWAHARA and Koichi KUBOKURA

Waste Research Center, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

福岡市内の食品店、衣料品店、文具店から入手したポリエチレン製袋 20 件について、HPLC による酸化防止剤含有量の分析とともに蛍光 X 線分析法による金属含有量のスクリーニングを行い、両者の関係を調べた。その結果、酸化防止剤については Irganox 1330 は全く検出されなかったが、Irganox 1010、Irganox 1076、Irgafos 168 のいずれかが 10~690 μ g/g の範囲で検出され、この中で 14 件は複数の酸化防止剤が同時に検出されたので、製造中に複数混合使用されていることが多いと考えた。さらに、ポリエチレン製袋中のフェノール系酸化防止剤 (Irganox 1010, Irganox 1330, Irganox 1076) およびリン系酸化防止剤 (Irgafos 168) の前処理法についても検討した。

Key Words : 酸化防止剤 antioxidant, レジ袋 plastic shopping bags, 高速液体クロマトグラフィー HPLC, ポリエチレン polyethylene, 蛍光 X 線分析 X-ray Fluorescence Analysis

1 はじめに

小売店などで商品販売時に使用されるポリエチレン製袋(以下レジ袋と呼ぶ)には、製造、加工および使用時に、熱、光、酸素や重金属イオンなどによる劣化を防ぐために、酸化防止剤や紫外線吸収剤等が添加される。酸化防止剤は加工時の熱による劣化の防止や、使用時の酸化による劣化を防止する為に使用されている。酸化防止剤には、発生したラジカルを捕捉しラジカル連鎖反応を抑えるフェノール系およびアミン系酸化防止剤や、生成した過酸化物を分解してラジカルの発生を抑える硫黄系およびリン系酸化防止剤がある。

レジ袋などのプラスチック製品には複数の酸化防止剤を併用する場合が多いようだが、その実態に関する報告は少ない。また、同じ材質のレジ袋でも裂け易さ等の強度の差異が認められる¹⁾が、酸化防止剤や金属等の添加剤との関連は明白でない。金属類の中で炭酸カルシウムの添加は製造時の増量剤(フィラー)として問題視される²⁾こともあるが、逆にポリ塩化ビニルでは衝撃強度改善が認められるという報告³⁾もある。しかし、レジ袋については

強度の差異と酸化防止剤および炭酸カルシウムなどの添加剤との関連は不明である。そこで、今後、強度と添加剤等の関係を検討していく事前段階として、福岡市内で入手したレジ袋等に含有される酸化防止剤および金属を調査したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市内の食品店、衣料品店、文具店から入手したレジ袋 20 件である。

2.2 標準溶液

標準品

- Irganox 1010 : Wako 166-19101
- Irganox 1330 : Wako 200-13931
- Irganox 565 : AccuAtandard PLAS-AX-014S
- Irganox PS800 : AccuAtandard PLAS-AX-041S
- Irganox 1076 : Wako 151-02021

・ Irgafos 168 : Wako 207-13941

標準品を 10mg 量りとり、アセトンを加えて 20mL とする。これらを混合して、アセトニトリルで希釈し、0.5 ~ 50mg/L の標準溶液を作成した。

2.3 分析方法

2.3.1 試験溶液の調整方法

衛生試験法注解にて定められた方法⁴⁾に従った。

検体を、印刷部分避けて 5mm×30mm ほどの短冊状に切り、その 0.5g を 30mL 共栓付試験管に採取した後、シクロヘキサン・2-プロパノール混液 (1:1) 10mL を加え、37 の恒温器中に 16 時間静置し、酸化防止剤を抽出した。抽出原液 3mL を 10mL 試験管にとり、乾固直前まで N₂ を吹き付けながら濃縮し、約 40 に加温したアセトニトリルを 2.5mL 加えて攪拌溶解した。室温でアセトニトリルを加えて全量を 3mL とし、HPLC 試験溶液とした。

2.3.2 灰分

検体を、印刷部分避けて約 3g をるつぼに量りとり、800 で 2 時間灰化し灰分を算出した。

2.4 装置および測定条件

2.4.1 高速液体クロマトグラフィー

ポンプ: HITACHI L-6200

カラムオープン: HITACHI 655A-52

検出器: HITACHI L-4200

カラム: Mightysil RP-18 PA 4.6mm×150mm, 5μm

カラム温度: 50

溶離液: アセトニトリル

流量: 1.5mL/min

検出波長: 225nm

注入量: 20μL

2.4.2 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析装置: HORIBA MESA-500

測定条件

電圧: 50kV, 15kV

電流: 自動, 自動

時間: 50 秒, 50 秒

DT%: 自動, 自動

試料室: 真空

残渣成分として CH₂ を指定

3 結果および考察

3.1 測定条件と前処理法の検討

注解⁴⁾による HPLC 分析条件は、グラジエントによる

一斉分析法であるが、今回は Irganox 1010 など 4 種類を分析対象としたので、アイソクラティックによる HPLC 分析を検討した。移動相アセトニトリル 100% の HPLC クロマトグラムを図 1 に示す。最も早く溶出する Irganox 1010 が注入ピークと十分分離して検出されたので、アセトニトリル 100% を移動相として用いることが可能であった。検量線は 0.5 ~ 50mg/L の標準溶液を用いて作成した。再現性等を考慮して、本法におけるレジ袋中の酸化防止剤の定量下限 (ND) は 10μg/g とした。

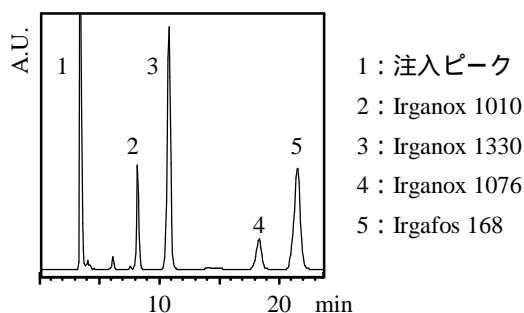


図 1 酸化防止剤標準品 (5mg/L, 注入量 20μL) の HPLC クロマトグラム

次に、シクロヘキサン・2-プロパノール抽出液の濃縮操作の有用性を検討した。注解法では、抽出液を乾固直前まで濃縮しアセトニトリルに再溶解する (以下、この操作を濃縮処理と呼ぶ) ように示されているが、濃縮に時間が掛かるため、抽出液を直接 HPLC 分析できると分析時間を短縮することができる。シクロヘキサン・2-プロパノール抽出液を直接 HPLC に注入したクロマトグラフが図 2 (a) である。比較のために、濃縮処理を行った試験溶液のクロマトグラフを図 2 (b) に記載する。Irganox 1010 (図 2 (a) 中の 2) 付近に大きく分離が悪いピークが検出された。このピークは、抽出液であるシクロヘキサン・2-プロパノールには溶解するが、アセトニトリルには溶解しないもの由来すると思われる。サンプルによっては濃縮操作の際に固形物が生じ、アセトニトリル溶液が懸濁する場合があった。よって、シクロヘキサン・2-プロパノールの濃縮処理は省略できないと考えられた。

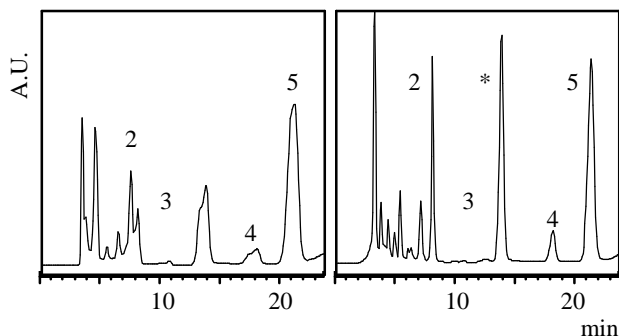


図 2 濃縮処理の有無による HPLC クロマトグラムの違い

3.2 添加回収試験

抽出液の濃縮処理による酸化防止剤の回収率の検討を行った。標準溶液 0.5mL と試験溶液 3.5mL を混合した混合液を乾固直前まで濃縮し、約 40 に加温したアセトニトリルを 3.5mL 加えて攪拌溶解した。室温でアセトニトリルを加えて全量を 4mL とし、HPLC 試験溶液とした。また、混合液に含まれる標準物質の濃度と同等の濃度になるように標準物質のみを希釈して、同様の操作を行った。

さらに、注解法では、抽出液を乾固直前で濃縮を止めるように記載されているが、混合液を完全に乾固するまで濃縮しその影響を試験した。

濃縮処理の違いによる添加回収率を表 1 に示す。乾固直前の回収率は、90% 近くと高い値を示した。一方で、乾固の回収率は、31~86% と低い値であった。完全に乾固すると酸化防止剤のピークが消失あるいは低下し、回収率が低下するため、濃縮処理には注意が必要であることが確認できた。

表 1 濃縮処理の違いによる添加回収率 (%)

	濃縮操作	Irganox	Irganox	Irganox	Irgafos
		1010	1330	1076	168
標準溶液のみ	乾固直前	93	91	90	90
抽出液 + 標準溶液	乾固直前	97	95	97	85
	乾固	56	64	86	31

3.3 レジ袋中の酸化防止剤

本法を用いて分析を行った 20 件のレジ袋の酸化防止剤の分析結果を表 2 に示す。Irganox 1330 は全く検出されなかったが、Irganox 1010, Irganox 1076, Irgafos 168 のいずれかが、全てのサンプルから 10~690 $\mu\text{g/g}$ の範囲で検出された。酸化防止剤が 1 種類のみ検出された検体は 20 件中 6 件であり、残り 14 件は 2 種あるいは 3 種の同時検出であった。1 種検出 6 件の内訳は、5 件が Irganox 1076, 1 件が Irganox 1010 であり、Irgafos 168 単独では検出されなかった。

表 2 レジ袋の種別、色と酸化防止剤および金属類の分析結果

種別	色	酸化防止剤 ($\mu\text{g/g}$)				金属類 (重量%)					灰分 (%)
		Irganox	Irganox	Irganox	Irgafos	Ca	Si	Ti	Fe	Zn	
		1010	1330	1076	168						
食料品	半透明	200	<10	14	170	2.9	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	8.7
	白	<10	<10	380	220	0.15	<0.1	0.70	<0.1	<0.1	3.6
	白	80	<10	490	61	<0.1	<0.1	0.64	<0.1	<0.1	3.0
	白	<10	<10	370	150	0.13	<0.1	0.83	<0.1	<0.1	4.6
	白	65	<10	340	320	0.27	<0.1	0.43	<0.1	<0.1	6.1
	白	400	<10	<10	<10	<0.1	<0.1	0.91	<0.1	<0.1	3.0
	白	<10	<10	10	<10	4.7	<0.1	0.77	<0.1	<0.1	14.4
	青	140	<10	<10	73	<0.1	<0.1	0.33	<0.1	<0.1	1.3
	緑	<10	<10	10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	0.13	<0.1	1.2
	緑	580	<10	280	100	0.69	<0.1	<0.1	0.14	<0.1	1.2
	緑	<10	<10	29	<10	<0.1	<0.1	<0.1	0.11	<0.1	2.8
	黄緑	<10	<10	93	76	<0.1	<0.1	0.70	<0.1	<0.1	2.4
黄	68	<10	29	<10	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	6.1	
衣料品	白	<10	<10	68	<10	3.1	<0.1	1.6	<0.1	<0.1	15.9
	白	30	<10	<10	30	0.16	<0.1	1.1	<0.1	<0.1	3.7
	青	500	<10	<10	230	0.38	<0.1	4.9	<0.1	<0.1	11.0
文房具	白	690	<10	62	<10	0.30	<0.1	0.79	<0.1	<0.1	4.7
	白	<10	<10	260	<10	<0.1	<0.1	2.1	<0.1	<0.1	4.5
	白	110	<10	150	<10	<0.1	<0.1	0.68	<0.1	<0.1	2.5
	黄	670	<10	12	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4
検出数/測定検体数		12/20	0/20	16/20	10/20	10/18	1/18	13/18	2/18	0/18	20/20

3.4 金属類スクリーニング

蛍光X線解析による金属類のスクリーニング結果および灰分を、前出の表2に示す。蛍光X線分析の結果、15検体においてCaとTiが%レベルで検出された。これはポリ袋を白の着色もしくは不透明性のために添加されていると考えられるが、緑や黄などの色との関係は認められなかった。また、緑色のレジ袋でFeが0.1%検出されているが、顔料によるものだと考えられる。

炭酸カルシウムがポリエチレンレジ袋にフィラーとして使用される場合、含有量は10%レベルが多いようであるが、Caの最大検出濃度4.7%は炭酸カルシウムに換算すると約12%であり、含有量として一般的レベルであると考えられる。レジ袋類の重金属含有量についての環境省の資料⁵⁾では、TiおよびZnが全ての検体において検出されているが、今回の調査ではTiが13/18件検出されており、Znは検出されていない。Ca、Ti、Zn等の含有量は製品による差異が大きいと思われ、今後検討していく必要がある。また、CaやTiの含有量が高いほど灰分が高かったが、白色着色にはCaやTiが主として使用されている実態が分かった。

3.5 HPLC分析における未知ピーク

ポリ袋のHPLC分析クロマトグラムにおいて、図2(b)に示すようにIrganox 1330とIrganox 1076の間に、*で示した大きなピークが17検体に観測された。溶媒類(アセトン、シクロヘキサン、2-プロパノール)は同じ条件下でピークが検出されないため、このピークは試料に起因するものだと考えた。Leselier E.らによる21種類の酸化防止剤のHPLC分析⁶⁾によると、Irganox 1330とIrganox 1076の保持時間の間には、Irganox 565とIrganox PS800の2酸化防止剤が報告されており、今回の未知ピークの可能性が考えられる。そこで両酸化防止剤標準液のクロマトグラムと未知ピークとの比較を行ったが、保持時間がどちらとも一致しなかった。

さらに、Irgafos 168の標準液を完全乾固して、アセトニトリルに再溶解させHPLC分析を行ったところ、図3中の6に示すように未知ピークと保持時間が同一のピークが新たに出現した。他の3種(Irganox 1010, Irganox 1330, Irganox 1076)では同様のピークが検出されなかったため、未知ピークは製品中に使用されたIrgafos 168の分解生成物である可能性があるが、今後さらに検討する必要がある。

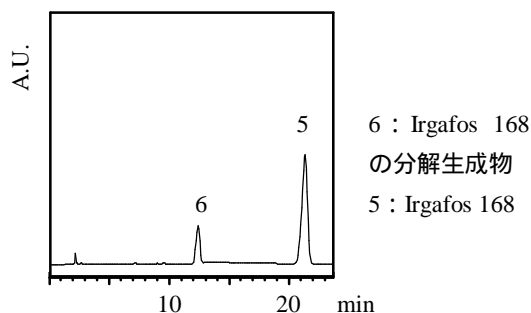


図3 Irganox 168 (完全乾固後)のHPLCクロマトグラム

4 まとめ

レジ袋に含まれる酸化防止剤濃度の分析法を検討し、20件の酸化防止剤濃度の分析と金属スクリーニングを行った結果を以下に示す。

1. Irganox 1330は全く検出されなかったが、Irganox 1010, Irganox 1076, Irgafos 168のいずれかが全てのサンプルから10~690 μ g/gの範囲で検出された。また、20件の14件において2種あるいは3種の酸化防止剤が使用されていることが確認できた。
2. 金属では、CaやTiはレジ袋の白色もしくは不透明性に由来すると考えられるが、0.13~3.1%の範囲で検出された。Feは緑色のレジ袋で0.1%検出された。
3. 17検体のクロマトグラムに未知のピークが検出されたが、添加物の分解等に由来する可能性が考えられた。

文献

- 1) 島津製作所：島津試験CSCニュース, 261, 平成18年10月
- 2) 仙台市：指定ごみ袋に関する今後の対応について、記者発表資料, 平成20年10月6日
- 3) 永田員也, 藤原和子, 日笠茂樹, 児子英之, 伊藤亮治：日本接着学会誌, 39, 3~8, 2003
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解, 600~603, 2000, 金原出版株式会社
- 5) 環境省有害金属対策策定基礎調査専門検討会：製品等に含まれる有害金属類等の含有量の測定結果, 第2回有害金属対策基礎調査検討会資料, 2007
- 6) Leselier E. and Tchaplal A. : Chromatographia, 36, 135-143, 1993