

フェノール系酸化防止剤混合標準溶液の長期安定性

小出石千明・江副サハラ・常松順子・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

Long-term Stability of Standard Mixture for Phenolic Antioxidants During Storage in a Refrigerator or Freezer

Chiaki ODEISHI, Sahara EZOE, Junko TSUNEMATSU and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市保健環境研究所では、食品中のフェノール系酸化防止剤9項目について、高速液体クロマトグラフ法による一斉分析を行っている。酸化防止剤は一般的に不安定な化合物であるため、標準原液及び混合標準溶液は用時調製としているが、これらの保存条件、使用期限等に定めはなく、各試験所で定める必要がある。そこで、検査の信頼性確保を目的として、フェノール系酸化防止剤の混合標準溶液について、濃度、温度及び他の酸化防止剤の有無が各々異なる条件において長期間保存し、経時的に安定性を確認した。試験方法は、100 µg/mL 及び 10 µg/mL の混合標準溶液を調製後に 4°C 及び -30°C で保存し、経時的に高速液体クロマトグラフで測定した。また、保存安定性の向上を期待し、フェノール系酸化防止剤以外の酸化防止剤として L-アスコルビン酸パルミチン酸エステルを添加した場合の安定性についても検討した。その結果、フェノール系酸化防止剤の種類により保存安定性に差はあったものの、いずれの酸化防止剤も 100 µg/mL の混合標準溶液中で、-30°C の保存では少なくとも3か月間は安定であることが分かった。また、L-アスコルビン酸パルミチン酸エステルの添加によるフェノール系酸化防止剤の安定性の向上は認められなかった。

Key Words: フェノール系酸化防止剤 phenolic antioxidants, 混合標準溶液 standard mixture, 長期安定性 long-term stability, L-アスコルビン酸パルミチン酸エステル L-ascorbyl palmitate

1 はじめに

フェノール系酸化防止剤は、食品に含まれる油脂の酸化防止を目的として広く使用されている食品添加物である。福岡市保健環境研究所では、食品中のフェノール系酸化防止剤9種について、第2版 食品中の食品添加物分析法等^{1~3)} に準じて高速液体クロマトグラフ（以下、「HPLC」とする。）による一斉分析を行っている。当所で分析を行っているフェノール系酸化防止剤は、指定添加物3項目（没食子酸プロピル（以下、「PG」とする。）、ブチルヒドロキシアニソール（以下、「BHA」とする。）、ジブチルヒドロキシトルエン（以下、「BHT」とする。））及び指定外添加物6項目（2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン（以下、「THBP」とする。）、*tert*-ブチルヒドロキノン（以下、「TBHQ」とする。）、ノルジヒドログアヤレチック酸（以下、「NDGA」とする。）、4-ヒドロキシメチル-2,6-di-*tert*-ブチルフェノール（以下、

「HMBP」とする。）、没食子酸オクチル（以下、「OG」とする。）、没食子酸ラウリル（以下、「DG」とする。））である。酸化防止剤は一般的に不安定な化合物であり、当所では、これら9種のフェノール系酸化防止剤の標準原液及び混合標準溶液を用時調製して検査を実施している。標準原液及び混合標準溶液の保存条件、使用期限等に定めはなく^{1~5)}、各試験所で定める必要がある。

当所では、これまでにフェノール系酸化防止剤の混合標準溶液の長期安定性については確認したことがなかった。また、一部のフェノール系酸化防止剤の標準溶液や BHT, BHA 及び TBHQ の混合標準溶液については、既に報告があるものの^{6~8)}、9種のフェノール系酸化防止剤の混合標準溶液について長期安定性を確認した報告はこれまでになかった。そこで、検査の信頼性確保を目的として、9種のフェノール系酸化防止剤の混合標準溶液の濃度、温度及び他の酸化防止剤の有無が各々異なる条件下における長期安定性を評価した。他の酸化防止剤と

して、L-アスコルビン酸パルミチン酸エステル（以下、「AP」とする。）の添加を検討した。APは、脂溶性の酸化防止剤として食品への使用が認められている食品添加物である。L-アスコルビン酸（以下、「AA」とする。）の添加により、TBHQ、NDGA及びPGの分析中の分解を抑制する効果が報告されており^{7, 8)}、TBHQ試験法⁵⁾においては、分析操作中のTBHQの酸化による減少を防止するために抽出溶媒に0.01 w/v%となるようAPを添加することとされている。そこで今回は、TBHQ試験法⁵⁾を参考として、フェノール系酸化防止剤の分解を抑制する効果を期待してAPの添加を検討した。

なお、HPLC測定時の検出感度誤差を補正することを目的とし、フェノール系酸化防止剤のHPLC分析において内部標準物質として使用実績がある⁹⁾2,4,6-トリメチルフェノール（以下、「TMP」とする。）を並行して測定した。

2 実験方法

2.1 標準品・試薬等

各標準原液：PG, BHA, BHT, TBHQ及びDGは関東化学（株）製、THBPはFluka Co. 製、NDGAは富士フイルム和光純薬（株）製、HMBP及びOGは東京化成工業（株）製を用いた。各々100 mgをエタノールに溶解して正確に100 mLとした。

AP無添加混合標準溶液：各標準原液を混合溶媒で100 µg/mL及び10 µg/mLとなるよう調製した。

AP添加混合標準溶液：各標準原液を1 w/v% AP溶液、0.01 w/v% AP溶液及び混合溶媒を用いて、100 µg/mL及び10 µg/mLとなるよう調製した。いずれもAPの終濃度はTBHQ試験法⁵⁾に従い0.01 w/v%となるように調製した。

混合溶媒：アセトニトリル、2-プロパノール及びエタノールを2：1：1で混合した。

AP溶液：APはMP Biomedicals, LLC製を用いた。AP 1 mgを混合溶媒で溶解し、正確に100 mLとし1 w/v% AP溶液とした。これを混合溶媒で希釈し0.01 w/v% AP溶液を調製した。

TMP溶液：TMPは東京化成工業（株）製を用いた。TMP 100 mgを混合溶媒で溶解し、正確に100 mLとした。これを混合溶媒で200 µg/mL及び20 µg/mLとなるよう調製した。

酢酸：富士フイルム和光純薬（株）製試薬特級を用いた。

メタノール、アセトニトリル及びエタノール：関東化学（株）製高速液体クロマトグラフィ用を用いた。

2-プロパノール：富士フイルム社和光純薬（株）製高速液体クロマトグラフ用を用いた。

水：水道水を超純水製造装置で処理した水（比抵抗18.2 MΩ, TOC<2 ppb）を用いた。

2.2 装置・器具

HPLC：（株）島津製作所製 ポンプ；LC-20ADXR, 蛍光検出器（FLD）；RF-20ADXR, ダイオードアレイ検出器（DAD）；SPD-M30A

超純水製造装置：オルガノ（株）製 PURELAB flex-UV
カラム：GLサイエンス（株）製 Inertsil ODS-SP 2.1×150 mm, 5 µm

冷蔵庫：PHC（株）製 MPR-N450FH

冷凍庫：PHC（株）製 MDF-MU500H-PJ

褐色ガラス製バイアル：サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製

2.3 測定条件

HPLCの測定条件を表1に示す。TBHQはFLDで、その他のフェノール系酸化防止剤はDADで測定した。TMPは、FLD及びDADで測定した。

表1 HPLCの測定条件

分析カラム	Inertsil ODS-SP 2.1×150 mm, 5 µm (GLサイエンス (株) 製)
カラム温度	40°C
移動相 A	5%酢酸
移動相 B	アセトニトリル：メタノール＝(1：1)
グラジエント条件	B：30% (0分) -75% (15分) -75% (30分)
ポストラン	15分
流量	0.3 mL/min
注入量	4 µL
測定波長 (DAD)	280 nm
測定波長 (FLD)	励起波長 275 nm, 測定波長 365 nm

2.4 保存安定性の評価方法

2.4.1 保存条件

2.1のとおり調製したAP無添加及びAP添加の各混合標準溶液について、保存安定性を評価した。一般的に市販されている標準溶液の多くは室温又は冷蔵保存とされていることが多いが^{10~15)}、フェノール系酸化防止剤の標準溶液については、冷凍保存を検討した例もある^{6, 7)}。本検討では、フェノール系酸化防止剤が一般的な化合物よりも不安定であること及び混合溶媒は冷凍でも凍

結せず、密閉した容器内では標準品の濃度変化を引き起こす可能性は低いと考えられたことから、4℃（冷蔵庫）での保存に加えて-30℃（冷凍庫）において遮光条件下で保存した（表 2）。また、試験期間中に複数回開閉及び採取を繰り返すことによる温度、酸素及び光による酸化の影響を排除するため、各混合標準溶液はその 1.5 mL を 15 本の 2 mL 容褐色ガラス製バイアルに予め採取した上で、フリーザーラックに入れ、各温度条件下で測定まで保存した。なお、冷蔵庫及び冷凍庫は当所の機器保守標準作業書に基づいて管理しているものを用いた。

表 2 各混合標準溶液の濃度、AP 添加の有無及び保存温度

No.	濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	AP 添加の有無	保存温度 ($^{\circ}\text{C}$)
(1)	100	無	4
(2)	100	無	-30
(3)	100	有	4
(4)	100	有	-30
(5)	10	無	4
(6)	10	無	-30
(7)	10	有	4
(8)	10	有	-30

2.4.2 保存期間及び測定時期

各混合標準溶液の保存期間は 12 か月間とした。測定時期は、調製から 1, 2, 3 及び 4 週間後並びに 2, 3, 4, 6, 8, 10 及び 12 か月後とし、混合標準溶液 (1) ~ (8) を各 1 本冷蔵庫及び冷凍庫から取り出し測定した。

2.4.3 保存安定性評価

TMP 溶液の保存期間中における安定性が良好であることを確認した上で次のとおり評価した。

各混合標準溶液中のフェノール系酸化防止剤の面積値を同一日に同一検出器で測定した TMP の面積値で除し、面積比を求めた。なお、100 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液は 200 $\mu\text{g/mL}$ の TMP 溶液、10 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液は 20 $\mu\text{g/mL}$ の TMP 溶液との面積比とした。調製直後の面積比を 100% とし、過去の報告を参考に調製直後から 5% の減少を許容誤差として設定し¹⁵⁾、保存安定性を評価した。

3 実験結果及び考察

3.1 TMP 溶液の保存期間中における安定性

TMP は、フェノール系酸化防止剤の HPLC 分析において、抽出溶媒に内部標準物質として添加した報告があり

⁹⁾、フェノール系酸化防止剤と同条件で測定が可能であると考えられる。また、TMP は水溶液中で光酸化を受けるとの報告はあるものの¹⁶⁾、フェノール系酸化防止剤と比較した場合には化学的に安定であると考えられる。そこで、TMP 溶液の安定性を確認するとともに、当所の測定条件下でフェノール系酸化防止剤の内部標準物質として適用可能か確認した。

TMP は 2.3 に示した測定条件での保持時間は約 9.4 分で、最も保持時間の近い NDGA（保持時間約 10.3 分）との分離度はいずれの検出器においても 1.5 以上であり、ベースライン分離していた。また、TMP 溶液を-30℃で 12 か月間遮光保存した際の面積値の経時的な変動を図 2 に示す。TMP の 12 か月間の面積値の変動は 5% 以内であり、安定して測定可能であることが分かった。

以上から、TMP 溶液は安定であることが確認された。しかし、TMP を混合標準溶液中に予め添加した場合、TMP とフェノール系酸化防止剤が相互に作用し、フェノール系酸化防止剤の安定性を純粋に評価できない可能性がある。さらに、保存期間中に生じるフェノール系酸化防止剤の分解物等のピークと TMP のピークが適切に分離しない可能性がある。そのため、TMP を混合標準溶液と同一のバイアル中に添加して内部標準として使用することは適切ではないと判断した。そこで、TMP は各混合標準溶液へ内部標準としては添加せず、各混合標準溶液とは別に TMP 溶液を並行して測定し、TMP とフェノール系酸化防止剤の面積比を求めることで保存期間中の HPLC の検出感度誤差を補正することとした。

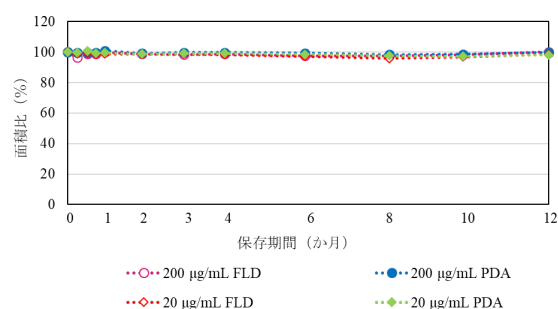


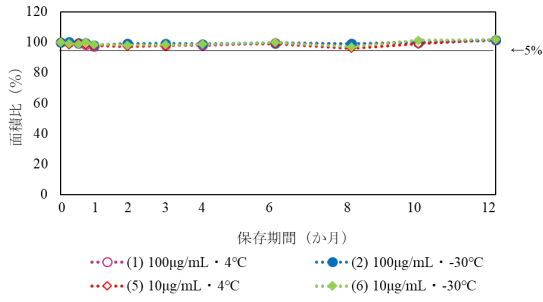
図 2 TMP 溶液の調製直後と比較した面積比の推移

3.2 混合標準溶液の保存安定性

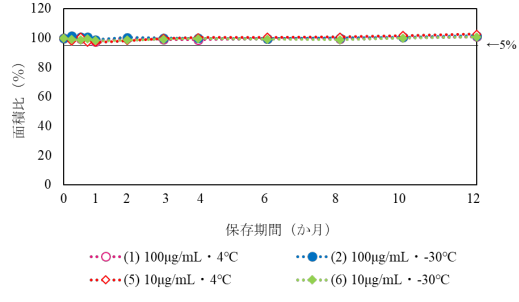
AP 無添加（混合標準溶液 (1), (2), (5) 及び (6)）及び AP 添加（混合標準溶液 (3), (4), (7) 及び (8)）混合標準溶液中の各フェノール系酸化防止剤の保存期間における面積比の推移を図 3 及び図 4 に、12 か月後の面積比を表 3 に示す。

なお、-30℃で保存した各混合標準溶液は、保存期間中、凍結、内容物の凝集等の性状の変化は認められなかった。

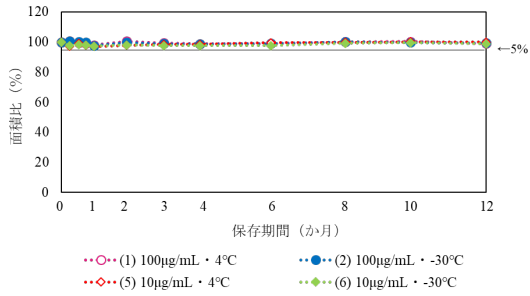
(A) PG



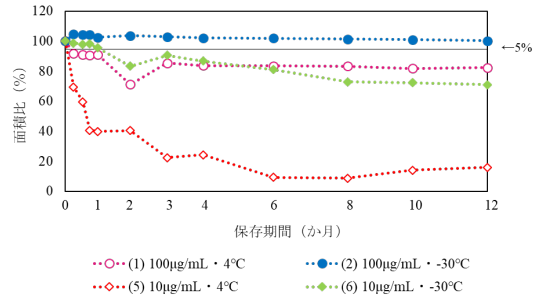
(B) BHA



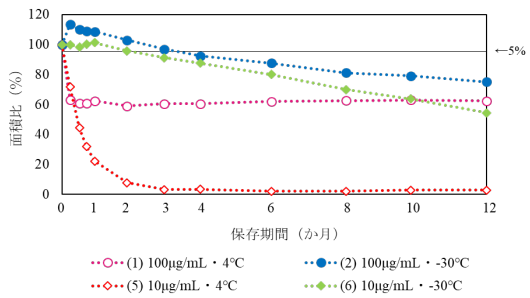
(C) BHT



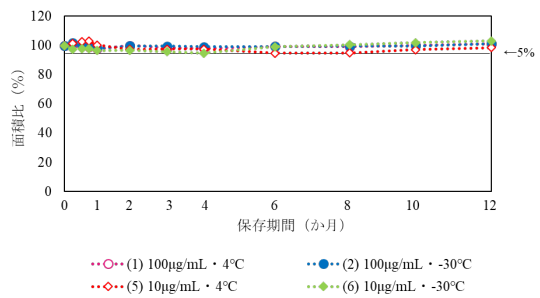
(D) THBP



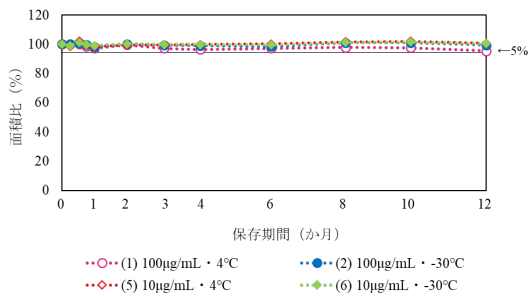
(E) TBHQ



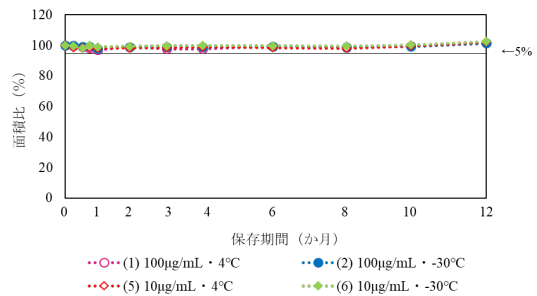
(F) NDGA



(G) HMBP



(H) OG



(I) DG

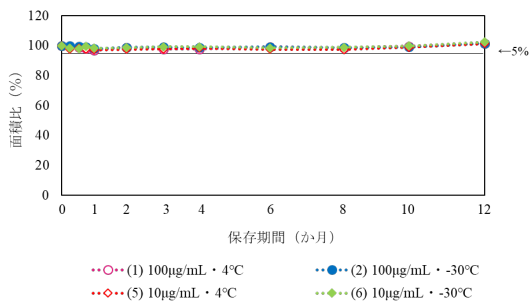
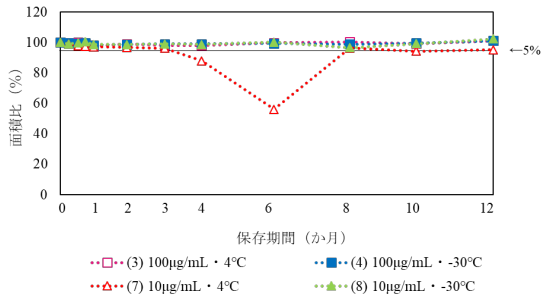
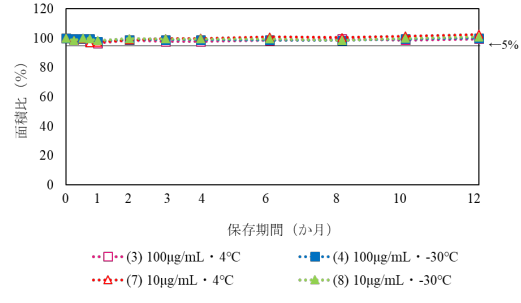


図3 AP無添加混合標準溶液の面積比の推移

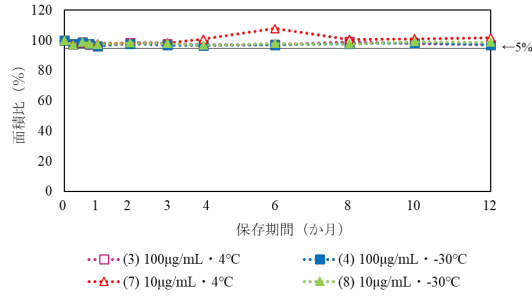
(A) PG



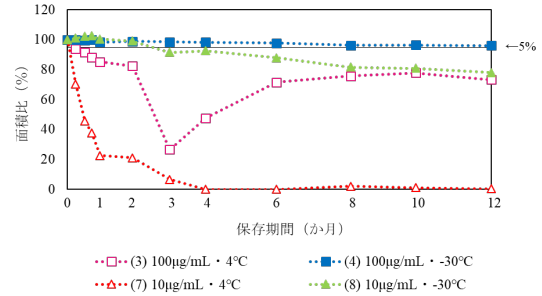
(B) BHA



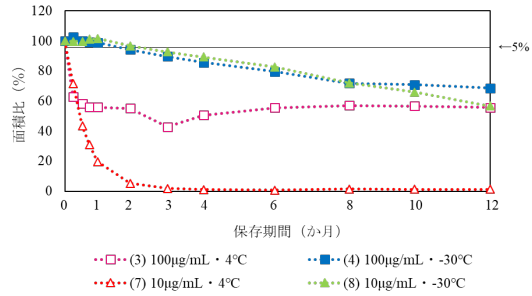
(C) BHT



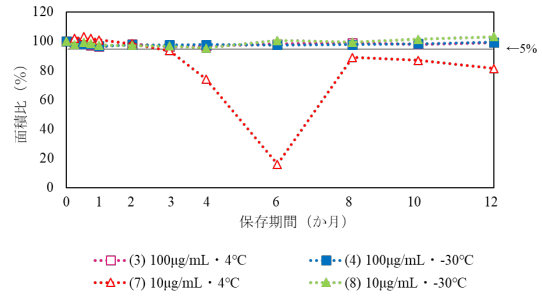
(D) THBP



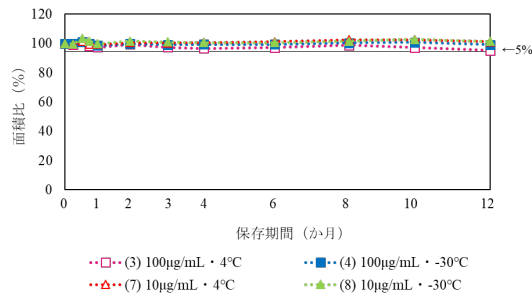
(E) TBHQ



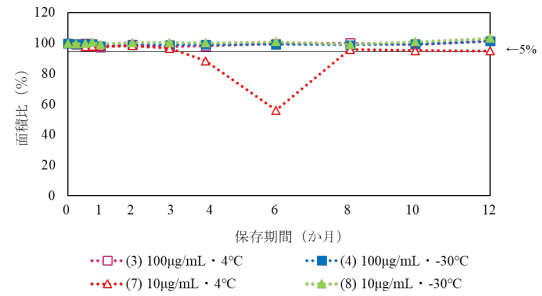
(F) NDGA



(G) HMBP



(H) OG



(I) DG

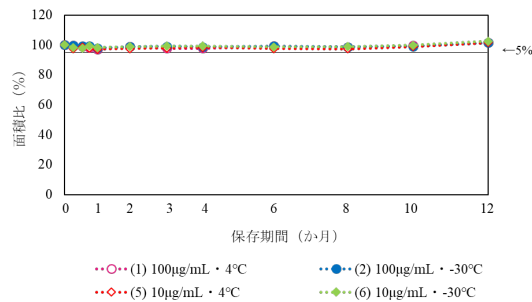


図4 AP添加混合標準溶液の面積比の推移

表 3 各混合標準溶液の 12 か月後の面積比

No.	濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	AP 添加 の有無	保存温度 ($^{\circ}\text{C}$)	12 か月後の面積比 (%)								
				PG	BHA	BHT	THBP	TBHQ	NDGA	HMBP	OG	DG
(1)	100	無	4	101	101	99	82	62	101	96	101	102
(2)	100	無	-30	101	101	99	100	75	101	99	101	101
(3)	100	有	4	101	100	97	73	56	99	95	101	102
(4)	100	有	-30	101	100	97	96	69	99	99	101	102
(5)	10	無	4	101	103	100	16	3	98	101	102	101
(6)	10	無	-30	102	101	99	71	54	103	100	103	102
(7)	10	有	4	95	103	102	0	1	81	101	95	95
(8)	10	有	-30	102	101	99	78	57	103	101	103	103

※塗りつぶしセルは、AP 添加混合標準溶液

3.2.1 AP 無添加混合標準溶液の保存安定性

保存期間中、PG, BHA, BHT, NDGA, HMBP, OG 及び DG はいずれの保存条件でも面積比の減少が 5% 以内であり、安定であった。一方、TBHQ は、いずれの保存条件でも保存期間中に 5% を超える面積比の減少が認められ、THBP は、 -30°C 保存した $100 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を除き、5% を超える面積比の減少が認められた。

9 種のフェノール系酸化防止剤の中では、TBHQ の面積比の減少が最も大きい傾向であった。 4°C 保存では、 $100 \mu\text{g/mL}$ 及び $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液において、面積比は、それぞれ 1 週間後に調製直後の 63% 及び 72% まで減少し、許容誤差の範囲を超えた。 -30°C 保存での面積比は $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液において、調製 3 か月後に 91% まで減少し、 $100 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液においては調製 4 か月後に 92% まで減少し、いずれも許容誤差の範囲を超えた。一般的な化合物同様、濃度が低い方が安定性は低く、 4°C 保存した $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液中の TBHQ の面積比は、調製 3 か月後には調製直後の 5% 未満まで減少した。THBP は 4°C 保存では、 $100 \mu\text{g/mL}$ 及び $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液において、面積比は、それぞれ 1 週間後に調製直後の 92% 及び 69% まで減少し、許容誤差の範囲を超えた。 -30°C 保存での面積比は $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液においては調製 2 か月後に 83% まで減少したが、 $100 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液においては調製 12 か月後でもその変動が許容誤差の範囲内であった。なお、当所の測定条件下では TBHQ 及び THBP の面積値の減少に伴い、同程度の面積のフェノール系酸化防止剤以外のピークの増加は認められなかった。ただし、調製直後を除き、NDGA に近接した保持時間にフェノール系酸化防止剤以外の微小な不明ピークが認められた。NDGA の面積比の減少は許容誤差の範囲内であったが、NDGA の面積値の減少に伴い、微小な不明ピーク的面積値が増加している傾向があったため、NDGA の分解物等が検出された可能性が考えられた。

以上から、最も安定性の低い TBHQ でも、 -30°C で保存した $100 \mu\text{g/mL}$ の AP 無添加混合標準溶液においては、3 か月後の面積比が 97% と許容誤差の範囲内であったことから、 -30°C の保存条件下では $100 \mu\text{g/mL}$ の AP 無添加混合標準溶液中で 9 種のフェノール系酸化防止剤は少なくとも 3 か月間は安定であることが分かった。また、AP 無添加混合標準溶液の保存試験では、9 種のフェノール系酸化防止剤で各々保存安定性が異なることが判明した。特に TBHQ の安定性が低く、これは既報の結果と同様の傾向であった^{6, 7)}。また、TBHQ に次いで THBP の安定性が低いことが分かった。また、 4°C 保存の場合はいずれの濃度でも、調製後 1 週間以内で TBHQ 及び THBP の面積比の減少が許容誤差の範囲を超えた。一方、 -30°C 保存の場合は $10 \mu\text{g/mL}$ では調製 2 か月後まで、 $100 \mu\text{g/mL}$ では調製 3 か月後まで 9 種のフェノール系酸化防止剤の面積比の減少が許容誤差の範囲内であった。

3.2.2 AP 添加混合標準溶液の保存安定性

3.2.1 で 4°C 保存において調製 1 週間後に面積比の減少が許容誤差の範囲を超えた TBHQ 及び THBP については、AP を添加したことによる安定性の向上は認められなかった。その他のフェノール系酸化防止剤についても、3.2.1 と比較して、安定性の向上は認められなかった。TBHQ は、 4°C 保存では、 $100 \mu\text{g/mL}$ 及び $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液において、面積比が、1 週間後に調製直後の 63% 及び 72% まで減少し、いずれも許容誤差の範囲を超えた。 -30°C 保存での面積比は $10 \mu\text{g/mL}$ は調製 3 か月後に 93% まで減少し、 $100 \mu\text{g/mL}$ は調製 2 か月後に 94% まで減少し、いずれも許容誤差の範囲を超えた。3.2.1 と比較すると、 -30°C 保存した $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を除き、AP 添加混合標準溶液の方が AP 無添加混合標準溶液よりも安定性は若干低い傾向であった。 4°C 保存の $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液の面積比は、3.2.1 と同様に調製 3 か月後には調製直後の 5% 未満まで減少した。THBP は、 4°C 保存での $10 \mu\text{g/mL}$ 及び $100 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液に

において、面積比は、1週間後に調製直後の70%及び94%まで減少し、いずれも許容誤差の範囲を超えた。-30℃保存での面積比は10 µg/mLの混合標準溶液においては調製3か月後に91%まで減少したが、100 µg/mLの混合標準溶液においては調製12か月後でもその変動は許容誤差の範囲内であった。3.2.1と比較すると、THBPもTBHQと同様に、-30℃保存した10 µg/mLの混合標準溶液を除き、AP添加混合標準溶液の方がAP無添加混合標準溶液よりも安定性は若干低い傾向があった。その他、PG, OG, DGの没食子酸類に加えて、NDGAについても、4℃保存した10 µg/mLの混合標準溶液において、AP添加混合標準溶液の方がAP無添加混合標準溶液よりも安定性は低い傾向が認められた。APは、AAにパルミチン酸が結合したエステルであり、AA同様、酸化防止剤としての性質を有する^{17, 18)}。AAの酸化還元反応は可逆的であり、周囲の環境や共存化合物との相対的な酸化還元電位の差により、酸化防止剤にも酸化促進剤にもなり得る。AAは、酸素等により可逆的に酸化されて酸化型AAとなるが、AAより相対的に酸化されやすい化合物の共存下では、酸化型AAは、AAに再生される。そのため、今回のAP添加混合標準溶液の保存試験条件下においては、APよりも酸化されやすいフェノール系酸化防止剤が共存することで、酸化型に変化したAPが酸化促進剤として作用した可能性がある。過去の報告では、AAよりもBHAの方が酸化されやすいこと¹⁹⁾やAAの添加により、BHTの酸化が促進されたこと⁷⁾を示唆する報告があるが、今回の保存試験条件下では、BHA及びBHTについては、APによる酸化促進の影響はなく、溶解している溶媒や共存するその他のフェノール系酸化防止剤等の差によるものと考えられる。また、TBHQにAP⁵⁾やAA⁷⁾を添加することで、酸化防止できるとの報告や、BHT, BHA, TBHQ, NDGA, PGにAAを添加することで、50時間安定して保存できたとの報告⁸⁾があるが、今回の保存条件においては、APの添加による、フェノール系酸化防止剤の保存安定性の向上は認められなかった。

TBHQ及びTHBPについては、4℃保存したAP添加混合標準溶液について、フェノール系酸化防止剤の濃度が100 µg/mLのものについては、調製3か月後に一時的に面積比が大きく減少したものの、その後また面積比が増加する現象が認められた。その他、PG, OG, DGの没食子酸類に加えて、NDGAについては、4℃保存したAP添加混合標準溶液について、フェノール系酸化防止剤の濃度が10 µg/mLのものは、調製6か月後に一時的に面積比が大きく減少したものの、その後また面積比が増加する現象が認められた。一時的に面積比が減少した調製6か月後のクロマトグラムには、複数の微小な不明ピークが認められており、それらのピークは調製8か月後以降

には認められなかった。一方、BHA及びBHTについては、保存期間中に同様の現象は認められなかった。本検討では、AP及び酸化型APの定量は行っていないため、APに起こった反応は不明であり、一時的にフェノール系酸化防止剤の面積比が減少した詳細な原因は不明である。しかし、-30℃保存では同様の現象が認められなかったことから、-30℃よりも反応性が高いと思われる4℃保存の条件下では、各フェノール系酸化防止剤とAPが可逆的に反応した可能性がある。全ての化合物で一律に同じ現象は認められなかったことから、同じフェノール系酸化防止剤でも構造等の違いにより、APとの反応性が異なるものと考えられた。

以上から、AP添加混合標準溶液では、-30℃保存の場合は10 µg/mLでは調製2か月後まで、100 µg/mLでは調製1か月後まで9種のフェノール系酸化防止剤の面積比の減少が許容誤差の範囲内であった。3.2.1の結果と比較してフェノール系酸化防止剤の安定性の向上は認められず、APの添加は、本検討における冷蔵及び冷凍保存条件下における9種のフェノール系酸化防止剤の長期安定性の向上には寄与しないことが明らかとなった。

4 まとめ

検査の信頼性確保を目的として、当所で一斉分析を行っているフェノール系酸化防止剤9項目について、混合標準溶液の長期安定性を評価した。濃度、温度及び他の酸化防止剤の有無が各々異なる条件において長期保存し、経時的に安定性を確認した。100 µg/mL及び10 µg/mLの混合標準溶液を調製後に4℃及び-30℃で12か月間保存した。また、保存安定性の向上を期待し、APを添加した場合の保存安定性についても検討した。

その結果、AP無添加の場合、いずれのフェノール系酸化防止剤も100 µg/mLの混合標準溶液中で、-30℃の保存条件下では少なくとも3か月間は安定であることが分かった。また、フェノール系酸化防止剤の種類により保存安定性に差があり、特にTBHQ及びTHBPの保存安定性が低いことが明らかとなった。当初期待したAP添加によるフェノール系酸化防止剤の長期安定性の向上は認められなかったものの、9種のフェノール系酸化防止剤について、濃度及び保存温度が各々異なる条件下における混合標準溶液中の安定性が明らかとなった。

文献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知衛化第15号：食品中の食品添加物分析法について 別添「第2版 食品

- 中の食品添加物分析法」, 平成 12 年 3 月 30 日
- 2) 厚生労働省監修: 食品衛生検査指針 2003 食品添加物編, 65~70, 社団法人日本食品衛生協会(東京), 2003
 - 3) 公益社団法人日本薬学会: 衛生試験法・注解 2015, 345~348, 金原出版(株)(東京), 2015
 - 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知食安監発第 0323007 号: 食品衛生検査施設における検査等の業務管理について, 平成 16 年 3 月 23 日
 - 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知食安監発第 0303001 号: *tert*-ブチルヒドロキノン(TBHQ)に係る試験法について, 平成 17 年 3 月 3 日
 - 6) 見上葉子, 他: 食品中酸化防止剤の迅速 LC 分析条件と標準溶液の長期安定性の検討, 第 139 回日本薬学会要旨集, 21PO-pm229, 2019
 - 7) 見上葉子, 他: 食品中酸化防止剤の迅速 HPLC 法および標準溶液の長期安定性の検討, 食品衛生学雑誌, 63 (1), 12~19, 2022
 - 8) Sumiko Tsuji, *et al.*, Determination and Confirmation of Five Phenolic Antioxidants in Foods by LC/MS and GC/MS, *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 46 (3), 63~71, 2005
 - 9) A. W. Archer: The determination of phenolic anti-oxidants in edible oils and fats by high-performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 128, 235~237, 1981
 - 10) 上野博子: 標準液の基礎知識, THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS, 64 (1), 2021
 - 11) 田中龍彦, 他: シアンイオン希薄標準溶液の安定性の検討, *分析化学*, 24, 133~135, 1975
 - 12) 平原嘉親, 他: 農薬標準溶液の経時的安定性について, *衛生化学*, 40 (4), 393~398, 1994
 - 13) 小川麻萌, 他: ソルビン酸使用食品における水蒸気蒸留法と透析法との定量値の比較ならびに冷蔵下における混合標準溶液の保存安定性, 東京健康安全研究センター年報, 68, 171~175, 2017
 - 14) 外館史祥, 他: pH 標準液の安定性の検討, 神奈川県衛生研究所研究報告, 50, 11~14, 2020
 - 15) 牟田朱美, 他: ソルビン酸・安息香酸・デヒドロ酢酸混合標準溶液の長期安定性, 福岡市保健環境研究所報, 42, 178~180, 2017
 - 16) Paul G. Tratnyek, *et al.*, Photo-oxidation of 2,4,6-trimethylphenol in aqueous laboratory solutions and natural waters: kinetics of reaction with singlet oxygen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 84 (2), 153~160, 1994
 - 17) 林建樹: アスコルビン酸の化学と食品への利用, *日本食品工業学会誌*, 33 (6), 456~462, 1986
 - 18) 石井謙二, 他: L-アスコルビン酸とその酸化分解, *栄養学雑誌*, 48 (4), 149~156, 1990
 - 19) Kim, H., *et al.*, Relative Effectiveness of BHA and Ascorbic Acid in Retarding the Rancidity Development of Potato Chips Stored in Various Conditions, *Korean Journal of Food Science and Technology*, 4 (4), 245~251, 1972