

食品中のフェノール系酸化防止剤の実態調査

佐野由紀子・赤木浩一・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学部門

Survey on Phenolic Antioxidant Residues in Foods

Yukiko SANO, Kouichi AKAKI and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要旨

輸入スナック菓子から指定外（日本で使用が認められていない）酸化防止剤 *tert*-ブチルヒドロキノン（以下 TBHQ と略す）が検出される違反事例があり、高速液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析（LC/MS/MS）による確認検査を行った。また高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によるフェノール系酸化防止剤の同時分析を試みたところ、油脂においては良好な結果が得られたものの調味料等食品の種類によっては測定が困難なものがあった。国産食品 43 検体及び輸入食品 25 検体についてフェノール系酸化防止剤の検査を行ったが違反事例はなかった。

Key Words : フェノール系酸化防止剤 Phenolic antioxidant, *tert*-ブチルヒドロキノン tertiary Butylhydroquinone, 高速液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析 High performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, 高速液体クロマトグラフィー High performance liquid chromatography, 食品 Food

はじめに

平成 14 年 5 月中国で製造された冷凍肉まん及び 6 月台湾から輸入した冷凍肉まんから TBHQ が検出されたことが報道された。これを機に福岡市では輸入食品中の指定外酸化防止剤の検査を強化した。その直後同年 7 月に実施した行政収去検査でタイ産のスナック菓子より TBHQ が検出された違反事例¹⁾があり、確認検査を LC/MS/MS 法で行った。この際 HPLC 法を用いてフェノール系酸化防止剤の同時分析を試みた。また、平成 15 年度の行政収去検査におけるフェノール系酸化防止剤の使用実態調査を行ったので併せて報告する。

実験方法及び実験結果

1. 平成14年度のスナック菓子における指定外酸化防止剤の違反事例

平成 14 年 7 月の行政収去検査で輸入食品の酸化防止剤を測定した。タイ産のスナック菓子から 0.01g/kg の

TBHQ が検出される違反事例があった。

検査は「第 2 版食品中の食品添加物分析法²⁾」にしたがって実施した（図 1）。

HPLC 条件を表 1 に、クロマトグラムを図 2 に示す。当該スナック菓子に TBHQ の標準品と同じ溶出時間（9.5 分）にピークが認められた。

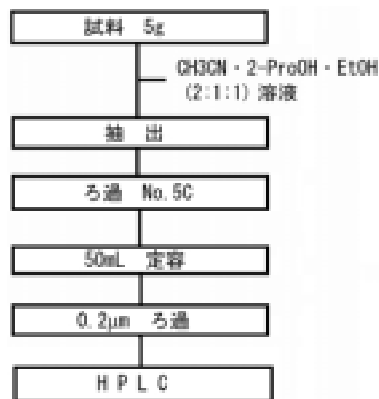


図 1 酸化防止剤の検査法

表1 TBHQ測定 HPLC条件

機器	JASCO PU980, UV970
カラム	Inertsil ODS-2(4.6mm i.d. × 150mm)
移動相	アセトリル:メタノール:5%酢酸溶液(20:20:60)
カラム温度	室温
流速	1.0mL/min
検出波長	280nm
注入量	20 μL

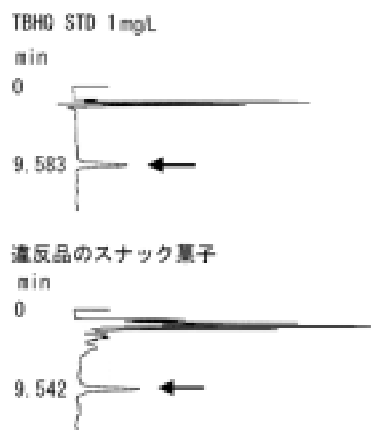


図2 TBHQ標準品1mg/L(報告下限値)及びスナック菓子のクロマトグラム

確認検査は LC/MS/MS 法にて実施した。測定条件を表 2 に、クロマトグラムを図 3 に示す。標準品と当該スナック菓子との結果から TBHQ が含有されていると判断した。

表2 TBHQ測定 LC/MS/MS条件

HPLC	Agilent-1100(Agilent社製)		
カラム	YMC-Pack Pro C18 2mmi.d. × 50mm		
移動相	A:2mM CH3COONH4 B:MeOH		
	溶出時間	A	B
	0 min	70	30
	5 min	1	99
	15 min	1	99
	15.01min	70	30
	30 min	70	30
カラム温度	室温		
流速	0.2mL/min		
注入量	10.0μL		

MS/MS	API 2000 (Applied Biosystems社製)		
イオン化	ESI, (-)		
プレカライズ	165.00		
定量プロダクト	108.00		

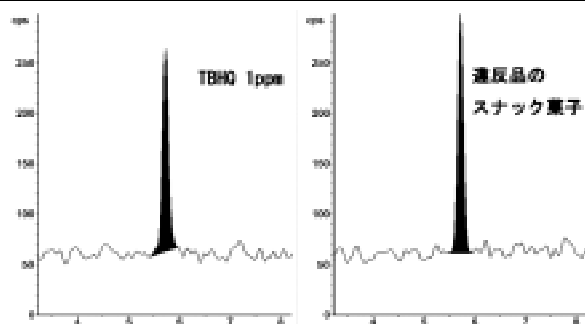


図3 TBHQ標準品及びスナック菓子のクロマトグラム(確認検査)

2.HPLC法による同時分析

当所で HPLC 法により検査可能なフェノール系酸化防止剤は指定フェノール系酸化防止剤 3 項目及び指定外フェノール系酸化防止剤 5 項目である(表 3)。これまでは 8 種類の酸化防止剤を極性の違いで数グループに分類しそれぞれに適した移動相(表 4)で個別に測定していたが、条件が複数にわたるので分析に時間を要していた。

表3 当所で検査可能なフェノール系酸化防止剤

指定フェノール系酸化防止剤	ルジヒド、ロガ、アセリチン酸	NDGA
	ジブチル、ロキシアニソール	BHA
	ジブチル、ロキシルン	BHT
指定外フェノール系酸化防止剤	テラヒド、ロキシルフェノール	THBP
	tert-ブチル、ロキシル	TBHQ
	ヒド、ロキシルフェノール	HMBP
	没食子酸カチル	OG
	没食子酸カチル	DG

表4 各酸化防止剤の分離に適した移動相

酸化防止剤	移動相		
	アセトリル	メタノール	5%酢酸溶液
THBP,TBHQ	15	15	70
	20	20	60
NDGA	25	25	50
BHA,HMBP,OG	30	30	40
BHT,DG	35	35	30
	40	40	20

平成 14 年度の TBHQ の違反の際に、当所で検査可能なフェノール系酸化防止剤 8 項目について「第 2 版食品中の食品添加物分析法」に示されたグラジエント条件による同時分析を試みた。HPLC 条件を表 5 に、標準品のクロマトグラムを図 4 に示す。標準品については、8 種類の酸化防止剤は良好に分離された。

表5 フェノール系酸化防止剤同時分析 HPLC条件

機器	HEWLETT PACKERD HP-1100		
カラム	Inertsil ODS-2(3.0mm i.d. × 150mm)		
移動相	A:アセトリル・メタノール(1:1) B:5%酢酸溶液		
溶出時間	A	B	
0 min	40	60	
25 min	90	10	
40 min	90	10	
40.01min	40	60	
58 min	40	60	
カラム温度	40		
流速	0.4mL/min		
検出波長	280nm		

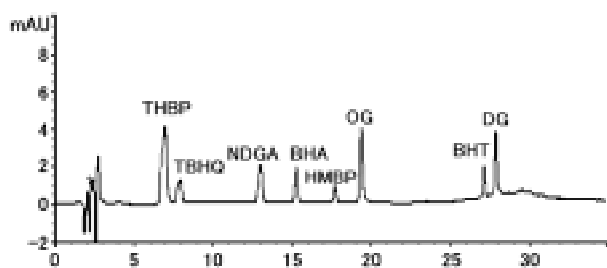


図4 フェノール系酸化防止剤標準品(1mg/L)のクロマトグラム

3. 実試料における応用

1) 食用油脂の事例

サラダ油やマーガリンなどの食用油脂についてはほとんど妨害もなく同時分析による方法で測定が可能であった。サラダ油のクロマトグラムを図5に示す。また、サラダ油 5g に酸化防止剤各 500 μ g を添加し回収試験を実施した(図6)。結果は72 ~ 97 %と良好であった(表6)。

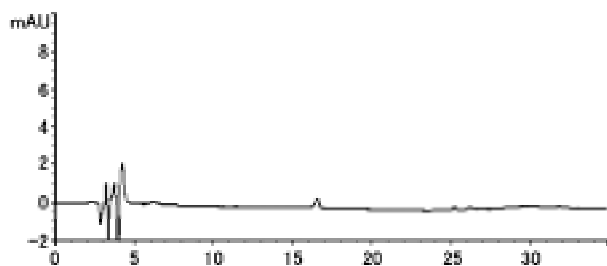


図5 サラダ油のクロマトグラム

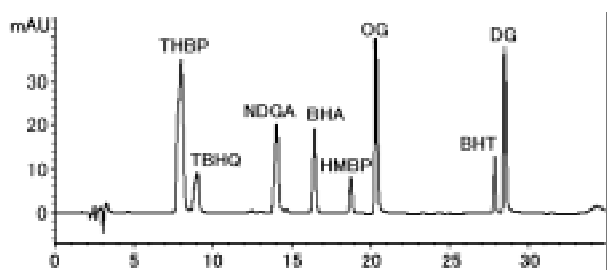


図6 サラダ油5gに酸化防止剤各500 μ gを添加したときのクロマトグラム

表6 サラダ油5gに酸化防止剤各500 μ gを添加したときの回収率

	酸化防止剤	回収率(%)
指定フェノール系酸化防止剤	NDGA	97
	BHA	92
	BHT	82
指定外フェノール系酸化防止剤	THBP	82
	TBHQ	72
	HMBP	94
	OG	90
	DG	89

2) 香辛料を多く含む調味料

香辛料を多く含む辛味調味料を同時分析の条件で測定したところ図7のように妨害ピークが多く測定不能であった。この場合は酸化防止剤を極性の違いで数グループに分け、それぞれに適した移動相で分離測定した。8種類のフェノール系酸化防止剤について妨害ピークと分離することができた。

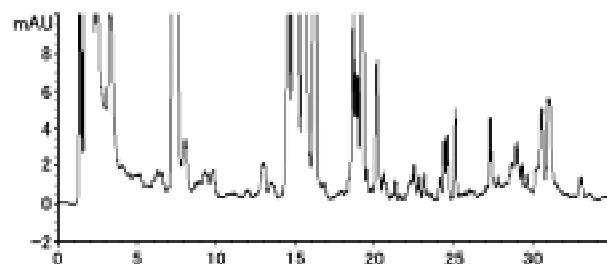


図7 中国産辛味調味料のクロマトグラム

また、いりこなどの魚介乾製品についても同時分析の条件では対象物質のピークと妨害ピークとの分離が困難であった。

これまで述べたように、実試料においては同時分析の条件で測定可能なものと妨害ピークとの分離が困難なものがあつた。測定困難なものについてはそれぞれ対象になる酸化防止剤に適した移動相により測定する必要がある。

4. 食品中のフェノール系酸化防止剤の残留実態

平成15年度は、フェノール系酸化防止剤については国産食品43検体、輸入食品25検体を検査した。結果を表7に示す。指定フェノール系酸化防止剤については、用途外使用はなく全て使用基準を満たしており違反はなかった。また、指定外フェノール系酸化防止剤は全て検出されず違反はなかった。

表7 平成15年度フェノール系酸化防止剤検査結果

	国産食品	輸入食品
総検査検体数	43	25
総検査項目数	152	149
指定フェノール系酸化防止剤 検査項目数	105	36
指定フェノール系酸化防止剤 違反項目数	0	0
指定外フェノール系酸化防止剤 検査項目数	47	113
指定外フェノール系酸化防止剤 違反項目数	0	0

ま と め

TBHQ は LC/MS/MS 法により確認できるようになり

今後の行政収去検査に役立つと思われる。

食用油脂においては妨害ピークがほとんど無く 8 種類の酸化防止剤について測定でき、添加回収試験でも良好な結果が得られた。

香辛料や香料を多く含む調味料では、多数の妨害ピークがあり同時分析では対象物質の分離測定が困難であった。これらについては各々の酸化防止剤に適した移動相により溶出し妨害ピークと分離して測定する必要がある。

平成 15 年度の実態調査では酸化防止剤の違反事例は

なかった。しかし今後も加工食品の輸入は増加することが予想され指定外の添加物の違反が起こることは充分考えられる。特に生産国では使用が許可されていても日本では許可されていない酸化防止剤については検出される可能性が高いので慎重に検査することが望まれる。

文 献

- 1) 福岡市保健環境研究所：メサージュ，No.113，2002
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課：第 2 版食品中の食品添加物分析法，2000